



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
PETROLOGIA, METALOGÊNESE E EXPLORAÇÃO MINERAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA
DE METEORITOS DE FERRO UTILIZANDO A
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL

ACÁCIO JOSÉ SILVA ARAÚJO

SALVADOR

2018

**METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA
DE METEORITOS DE FERRO UTILIZANDO A
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL**

Acácio José Silva Araújo

Orientadora: Profa. Dra. Débora Correia Rios

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Geologia, Área de Concentração: Petrologia, Metalogênese e Exploração Mineral.

SALVADOR

2018

Araújo, Acácio José Silva
Metodologia para Caracterização Geoquímica de Meteoritos de
Ferro utilizando a Fluorescência de Raios X Portátil / Acácio
José Silva Araújo. -- Salvador, 2018.
79 f. : il

Orientadora: Débora Correia Rios.
Dissertação (Mestrado - Geologia) -- Universidade Federal da
Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2018.

1. Fluorescência de Raios X Portátil. 2. Protocolo
Analítico. 3. Meteoritos de Ferro. 4. Litogeoquímica. I. Rios,
Débora Correia. II. Título.

ACÁCIO JOSÉ SILVA ARAÚJO

**METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE
METEORITOS DE FERRO UTILIZANDO A FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X PORTÁTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Geologia na área de concentração em Petrologia, Metalogênese e Exploração Mineral em 30/01/2018.

DISSERTAÇÃO APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:



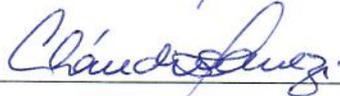
Profa. Dra. Débora Correia Rios

Orientadora – PPPGG/UFBA



Dr. Wilton Pinto de Carvalho

Examinador Externo – Secretaria de Desenvolvimento Econômico da Bahia



Profa. Dra. Cláudia Lisiane Fanezi da Rocha

Examinador Externo – Escola Politécnica / UFBA

Salvador - Bahia

2018

À vida, que foi elaborada um passo por vez.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Meu Pai Eterno por tudo.

À Dra. Débora Rios, orientadora, o incentivo a dedicação, o apoio, o tempo e a paciência durante este estudo.

Aos familiares e amigos.

E aos não amigos pelo desafio.

RESUMO

Meteoritos são amostras provenientes do espaço que chegam à superfície da Terra após vagarem pelo espaço. Trazem consigo preciosas informações sobre a formação do Sistema Solar e os primeiros momentos na formação e evolução do Planeta. Por sua raridade e importância, o estudo de meteoritos requer técnicas analíticas não destrutivas que permitam conhecer o material sem destruí-lo. Neste sentido, o avanço nos equipamentos e metodologias relacionadas à Fluorescência de Raios-X tem sido bastante promissor. O presente estudo traz uma avaliação das possibilidades de utilização da técnica de Fluorescência de Raios X portátil (PFRX) e seus impactos nas análises litogeoquímicas para determinações qualitativas e quantitativas de elementos maiores e traços em vários tipos de meteoritos férreos. O instrumento utilizado foi o S1 TITAN da BRUKER, com peso total de 1,5 kg, cujo sistema é composto por um tubo de Raios X, com anodo de Ródio (Rh) de 4W, 15-50kV, 5-100 μ A e um detector FAST SDD (Silicon Drift Detector) refrigerado a ar, onde sua operação é baseada no “Efeito Peltier”. Foi utilizada uma base de sustentação para estabilização do equipamento durante as leituras e o software utilizado foi o de análises em metais. Propomos aqui uma metodologia analítica baseada em leituras sequenciais e sistemáticas de superfícies polidas destas amostras e um tratamento estatístico para reduzir os erros e aumentar a confiabilidade e precisão das análises. O procedimento de verificação da calibração do equipamento utilizou amostras de referência contendo FeS (sulfeto férrico) e Cu (ânodo de cobre), cedidos pelo Grupo Paranapanema, e com laudo analítico por ICP-OES e WFRX de Bancada. Meteoritos de ferro - Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto e Patos de Minas – da coleção Wilton Carvalho atualmente sob a responsabilidade do Museu Geológico da Bahia foram selecionados para o estudo por serem espécimes com maior disponibilidade de massa e por já terem sido analisados previamente por métodos de análise geoquímica já consagrados no estudo de meteoritos. O objetivo deste critério de seleção foi permitir a comparação entre análises por diferentes técnicas e a fluorescência portátil. Os resultados obtidos através das análises utilizando a PFRX foram plotados em planilha eletrônica (EXCEL) e processados estatisticamente tornando possível testar hipóteses e desenvolver um protocolo analítico que permite contribuir para os avanços na meteorítica e viabilizar o uso da técnica de Fluorescência de Raios X portátil na caracterização de meteoritos férreos.

Palavras-Chave: Fluorescência de Raios X Portátil; Litogeoquímica; Meteoritos Férreos.

ABSTRACT

Meteorites are samples of space that reach the Earth's surface after wandering through space. They bring precious information about the formation of the Solar System and the first moments in the formation and evolution of the Planet. For its rarity and importance, the study of meteorites required non-destructive analytical that allow to know the material without destroying it. In this sense, the advance in equipment and methodologies related to X-ray Fluorescence has been very promising. The present study provides an assessment of the possibilities of using the portable X - ray fluorescence technique (PFRX) and its impacts on the litogeochemical analyzes for qualitative and quantitative determinations of larger documents and traces in various types of ferrous meteorites. The instrument used for BRUKER S1 TITAN, with a total weight of 1,5 kg, which system is composed of an X-ray tube, with Rhodium (Rh) anode of 4W, 15-50kV, 5-100 μ A and a detector FAST SDD (Silicon Tracation Detector) air-cooled, where its operation and not "Peltier Effect". A support base was used to stabilize the equipment during the development and use of software used in metal analysis. We propose here a real-time analytical methodology in sequential and systematic readings of polished surfaces and samples for a statistical treatment to reduce errors and increase the reliability and precision of the analyzes. The procedure to verify the calibration of the equipment used in reference samples, containing FeS (ferric sulphide) and Cu (copper anode), provided by the Paranapanema Group, and analytical analyzer by ICP-OES and WFRX de Bancada. Iron meteorites - Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto and Patos de Minas - from the collection Wilton Carvalho in singleton under the responsibility of the Geological Museum of Bahia were selected for the study par excellence of greater availability of mass and for having already been analyzed Previously by methods of geographic analysis already consecrated without meteorite study. The objective of this selection criterion is to allow comparison between analyzes by different techniques and portable fluorescence. The results obtained through the analyzes using PFRX were plotted in a spreadsheet (EXCEL) and processed statistically making it possible to test hypotheses and the development of an analytical protocol that allows to contribute to the advances in the meteorology and to make possible the use of the technique of portable X-ray fluorescence in the characterization of ferrous meteorites.

Keywords: Handheld X-Ray Fluorescence; litogeochemical; iron meteorites.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL	13
CAPÍTULO 2. A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL	18
2.1 INTRODUÇÃO	18
2.2 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27
CAPÍTULO 3. ARTIGO: “AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL E SUA APLICABILIDADE NO ESTUDO DE METEORITOS DE FERRO”	28
3.1 RESUMO	30
3.2 ABSTRACT	31
3.3 INTRODUÇÃO	32
3.4 A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL – ESTADO DA ARTE	33
3.5 METEORITOS DE FERRO	35
3.5 MÉTODO	37
3.5.1 O Instrumento	37
3.5.2 Acuracidade, Precisão e Limites de Detecção	39
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO OBJETO DE ESTUDO	42
3.6.1 Seleção das Amostras	42

3.6.2	Preparação da Amostra - Validação da Metodologia	44
3.6.3	Protocolo Analítico para Meteoritos de Ferro	45
3.6.4	Validação da Metodologia	47
3.7	RESULTADOS ANALÍTICOS	48
3.8	DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	50
	AGRADECIMENTOS	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
CAPÍTULO 4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
APÊNDICES		
Apêndice A	Justificativa da participação dos co-autores no artigo	67
ANEXOS		
Anexo A	Normas da revista – Anuário do Instituto de Geociências UFRJ	68
Anexo B	Publicação do artigo – Carvalho et al, 2017 - O Meteorito Palmas de Monte Alto: Aspectos Petrográficos e Mineraloquímicos.	70
Anexo C	Comprovante de submissão do artigo	73
Anexo D	Protocolo Analítico	75

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2. A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL	18
Figura 2.1. Primeiro Raios-X médico: Mão da esposa de Wilhelm Conrad Roentgen (22 de dezembro de 1895).	18
Figura 2.2. Primeiro modelo comercial de um espectrofotômetro por dispersão de ondas- WD-FRX. USA, 1950.	19
Figura 2.3. Modelo esquemático do espectro eletromagnético.	21
Figura 2.4. Ilustração esquemática do processo de emissão de raios-X por um átomo N, qualquer. (A) Excitação do elétron por uma fonte primária; (B) Salto eletrônico e criação da vacância; (C) Ocupação da vacância por elétron pertencente a outra camada; (D) Reestruturação energética e liberação do fóton de energia (Raio X) característico do átomo.	23
Figura 2.5. Modelo esquemático de um espectrofotômetro por dispersão de ondas- WD-FRX.	25
Figura 2.6. Espectro de emissão de Raios X de uma amostra de aço inoxidável, obtido por WD-XRF.	25
Figura 2.7. Modelo esquemático de um espectrofotômetro por dispersão de ondas ED-FRX .	26
CAPITULO 3. ARTIGO “AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL E SUA APLICABILIDADE NO ESTUDO DE METEORITOS DE FERRO”	28
Figura 3.1. Equipamento de Fluorescência de Raios-X Portátil, da marca Bruker, modelo S1-Titan LE 600, utilizado neste estudo. (A) Visão frontal,	38

apresentando o leitor. (B) Visão superior, apresentando a janela de leitura. (C) Visão lateral do equipamento montado no suporte de mesa com proteção contra a radiação.

Figura 3.2. Padrões analíticos de Cu e FeSi cedidos pela Paranapanema. (A) 41
Espécimes recebidas. (B) Padrão de Cu. (C) Padrão de FeSi.

Figura 3.3. Meteoritos e suas superfícies polidas analisadas neste estudo. (A) 43
Bendegó, (B) Vitória da Conquista com textura de Widmstätten revelada por ataque ácido com Nital. (C) Palmas de Monte Alto, (D) Patos de Minas.

Figura 3.4. Fragmento analisado do Meteorito “Monzon”. (A) Área de crosta de fusão 44
preservada, apresentando a típica textura de regmalitos, (B) Superfície de corte polida para análises e exposição, apresentando-se bastante fraturada e com indícios de oxidação ao longo das fraturas.

Figura 3.5. Fragmento analisado do Meteorito Bendegó. (A) Imagem da superfície 46
polida a ser analisada, (B) Superfície a ser analisada sotoposta à malha analítica de 1cm². Cada orifício na malha equivale a um ponto a ser analisado por PFRX.

Figura 3.6. Protocolo analítico para análise por Fluorescência de Raios-X Portátil de 47
amostras de meteoritos de ferro.

CAPITULO 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Figura 4.1. Resultados analíticos obtido com a PFRX S1 TITAN da BRUKER. 60

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 3. ARTIGO “AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL E SUA APLICABILIDADE NO ESTUDO DE METEORITOS DE FERRO”	28
Tabela 3.1. Classificação estrutural dos meteoritos de ferro	36
Tabela 3.2. Condições operacionais de Fluorescências de Raios-X Portátil utilizadas no estudo de meteoritos de Ferro.	42
Tabela 3.3. Análises geoquímicas comparativas para os meteoritos de ferro analisados por PXRf neste estudo e por metodologias apresentadas na literatura.	51
Tabela 3.4. Análises química e avaliação estatística (desvio padrão e coeficiente de variação) do padrão de cobre (PAD-01) analisados por PXRf neste estudo.	53
CAPITULO 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
Tabela 4.1. Média dos resultados do Padrão PAD 01, obtidos com a PFRX. Este trabalho.	64
Tabela 4.2. Média dos resultados dos meteoritos de ferro, obtidos com a PFRX. Este trabalho.	65

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Meteoritos são fragmentos de corpos extraterrestres que sobrevivem à passagem atmosférica de grandes meteoros (bólidos), atingindo o solo. Sua classificação e correta identificação exige o conhecimento de sua composição mineralógica e química. De acordo com estes critérios, os meteoritos são subdivididos em três grandes grupos (Krot *et al*, 2005):

- (i) Pétreos ou Aerólitos: com até 10% Fe-Ni. São subdivididos em acondriticos e condriticos. Os condritos são definidos como a poeira cósmica primordial que deu origem ao nosso Sistema Solar.
- (ii) Ferro-Pétreos ou Siderólitos: constituídos de uma mistura de silicatos e ligas de Fe-Ni. São muito raros. No mundo todo só existem 16 exemplares, incluindo o baiano palasito Quijingue, único do tipo a ser encontrado no Brasil.
- (iii) Féreo, Metálicos ou Sideritos: com mais de 98% de minerais de Fe-Ni.

A confirmação da veracidade de um meteorito se dá após a análise litogeoquímica da amostra encontrada e submissão da mesma ao *Meteoritical International Society*, órgão responsável por validar a análise da amostra, e publicá-la no *Meteoritical Bulletin*. Contudo, o grande problema dos estudos em meteoritos é a escassez de material para análises. Devido a sua raridade e, na maioria das vezes, pequena massa, exceto pelos estudos obrigatórios para a classificação oficial, análises de meteoritos, em especial no Brasil, não são realizadas.

O problema é que, depois de recuperado, apenas uma pequena parte do meteorito ficará disponível para arquivo em museus ou instituições afins. O restante, devido à ausência de legislação específica, pertence a quem a encontrou, que pode desejar reservá-la, ou fatiá-la e vender a colecionadores. A depender do tipo do meteorito, os valores de aquisição destas amostras podem variar bastante e são estabelecidos geralmente em dólares/grama. Além disto, as técnicas analíticas mais comumente utilizadas para análises de meteoritos são a ativação neutrônica (INAA, Krot *et al.*, 2005, Carvalho & Zucolotto, 2010) e a espectrometria de massa (ICP-MS; D’Orazio & Folco, 2003), as quais exigem a dissolução química de uma fração da amostra. Ou seja, para uma análise convencional são necessárias cerca de 50g de amostra, onde 30g são transformadas em pó (análises litogeoquímicas, difratometria,

isotópicas) e cerca de outros 20g utilizados para a confecção de lâminas delgado-polidas para estudos petrográficos e mineraloquímicos.

Nos últimos anos, graças à pesquisa espacial, várias técnicas analíticas não destrutivas, e que não exigem qualquer preparo das amostras, foram desenvolvidas. Estas técnicas têm encontrado outras aplicações, em especial na museologia, onde são utilizadas para análises de objetos de arte, arqueológicos e do patrimônio cultural. Dentre elas, destaca-se o equipamento de Fluorescência de Raios-X portátil (PFRX). A PFRX traz como avanço o fato de ser uma técnica não destrutiva, que dispensa qualquer preparação da amostra, e permite detecção simultânea de muitos elementos (Oliveira, 2011). Essa nova metodologia, passou a ser utilizada no Brasil a partir da década de 1990, em especial na mineração, porém no cenário internacional já está estabelecida há algumas décadas (Rizzutto, 2005). A técnica traz como vantagem principal a redução de custos com a execução do procedimento, bem como preservação da amostra e permite inclusive a re-análise nas mesmas condições de precisão e economia.

O objetivo desta dissertação é desenvolver uma metodologia que permita análises de rotina em meteoritos férreos, de forma prática, rápida, robusta e barata, com perda mínima ou nenhuma da amostra. Buscando alcançar este objetivo, através do Projeto GeoLogar, o grupo de pesquisa Laboratório de Petrologia Aplicada à Pesquisa Mineral da UFBA, recentemente adquiriu uma PFRX para análise de amostras da coleção do Museu Geológico da Bahia e estudos em meteorítica. Contudo, qualquer método geoquímico instrumental, requer uma calibração prévia ou que a sua calibração por software, como neste caso específico, onde o equipamento foi adquirido já com os padrões instalados, seja meticulosamente verificada para que haja uma correspondência dos seus resultados com padrões externos e com os resultados obtidos por outros métodos consagrados na química analítica instrumental. Para isso optou-se em seguir os passos de uma das agencias governamentais mais conceituada do planeta, a NASA, que investiu anos de pesquisa e os inúmeros recursos em equipamentos portáteis que correspondessem aos altos rigores analíticos das missões espaciais exploratórias.

É inegável a aplicabilidade da técnica de FRX portátil na análise de amostras de meteoritos. As análises realizadas com métodos convencionais impõem a necessidade de degradação da amostra do meteorito bem como seu deslocamento para a área onde se encontra o equipamento analisador, o que em algumas situações inviabiliza a realização do procedimento e/ou diminui o acervo do meteorito.

O local principal para o desenvolvimento prático deste projeto ocorreu nas dependências do Museu Geológico da Bahia (MGB), evitando desta forma o deslocamento do equipamento e das amostras. O desenvolvimento de metodologia de rotina por PFRX para a análise destas amostras elimina a problemática questão de destruição da amostra, não requer a retirada do espécime do local onde está armazenado (MGB), e ainda permite a reanálise - a qualquer tempo - sem nenhum prejuízo da amostra. Adicionalmente traz como vantagens o seu baixo custo/benefício, o reduzido investimento necessário em custos operacionais e de logística, e ainda permitirá desenvolver método inovador, levando a avanços no campo da meteorítica no Brasil.

O presente estudo teve como objetivo principal elaborar protocolo de avaliação de meteoritos utilizando fluorescência de Raios-X portátil.

Os objetivos específicos incluíram:

- (i) Calibração do equipamento de PFRX GPA/MGB.
- (ii) Elaboração de rotina analítica para análise de meteoritos por FRX.
- (iii) Disponibilização de análises litogeoquímicas para meteoritos do MGB.
- (iv) Comparação entre resultados analíticos de meteoritos por métodos clássicos/convencionais com as análises por FRX portátil.
- (v) Formação de pessoal técnico qualificado para atuar na área de petrologia de meteoritos.

O território brasileiro possui uma área de 8 514 876 km² distribuída entre os 26 estados e um distrito federal, porém as quedas e achados contemplam apenas 14 estados, com Minas Gerais ocupando o primeiro lugar com 20 exemplares (29%), seguida pelo Rio Grande do Sul (8), Goiás (7), São Paulo (6), Bahia (5), Rio de Janeiro, Santa Catarina (4), Ceará (4), Paraná (3), Rio de Janeiro (4), Maranhão (2), Pernambuco (2), Mato Grosso (2), Pará (1), e Rio Grande do Norte (1). Não há explicação científica para a maior concentração de meteoritos em Minas Gerais, podendo-se aventar a possibilidade de uma maior presença de geólogos e mineradores naquele estado favorecer o reconhecimento dos achados e quedas. Além disto, a ausência de pesquisas científicas sobre a maioria dos espécimes da coleção brasileira reflete o fato da meteorítica como ciência ser muito pouco difundida no Brasil (Carvalho *et al.*, 2018).

A quantidade de meteoritos é muito pequena diante da extensão territorial brasileira e segundo Carvalho *et al.* (2018), a quantidade de meteoritos férreos no Brasil, corresponde a 36 espécimes e destes apenas 3 foram encontrados na Bahia. E, quando buscamos um estudo

mais detalhado, percebemos que ainda falta muita informação, confirmando o estado de carência da meteorítica no Brasil.

O equipamento de FRX portátil disponível no GPA/MGB é um Analisador Portátil por FRX de marca Bruker, modelo S1 TITAN. O instrumento permite realizar análises em tempo real, que possibilitam rápida definição dos parâmetros geoquímicos. O equipamento foi escolhido pela sua versatilidade analítica já que, após calibrado, pode ser utilizado para analisar solos, sedimentos, testemunhos, amostras de mão, minérios, e mesmo meteoritos, evitando transporte e/ou destruição parcial de amostras raras e de grande valor. O modelo pode incluir calibrações para Au, Ag e elementos traçadores, bem como metais base (Fe, Cu, Zn), minério de Bauxita, minerais industriais cimento e calcário e outros. Como benefícios, além de ser pequeno e portátil, o equipamento é leve, efetua análises rapidamente, possui integração com GPS, e é fácil de utilizar. O mais complicado são as calibrações e introduções dos padrões analíticos que devem ser efetuadas de acordo com a natureza do material que se deseja analisar.

Para elaboração de uma nova metodologia analítica é necessário, além de possuir o equipamento, efetuar a sua calibração com as amostras que se deseja analisar, através de análise de padrões e comparação dos resultados obtidos com as análises obtidas por técnicas tradicionais. Nos estudos que envolvem meteoritos é necessário, além disso, ter acesso às amostras que são bastante escassas/raras e/ou não possuem massa suficiente que possa ser disponibilizada para uso em testes de técnicas analíticas destrutivas. Estes fatores tem sido um grande empecilho para o desenvolvimento científico de novas técnicas de análise de meteoritos. O problema abordado no desenvolvimento desta dissertação contempla estas questões e permitirá avanços nesta área de pesquisa ainda bastante restrita no Brasil.

Esta dissertação de mestrado teve como foco a criação de um Protocolo Analítico. Ela está estruturada em 4 (quatro) capítulos e inclui um total de 14 (catorze) figuras, 5 (cinco) tabelas e 4 (quatro) anexos.

- O **capítulo 1** traz a introdução ao tema, a motivação para o desenvolvimento deste estudo, além de esclarecer como o trabalho está estruturado;

- O **capítulo 2** traz um breve histórico dos avanços na técnica de Fluorescência de Raios-X e o seu desenvolvimento tecnológico desde sua descoberta até os dias atuais;

- O **capítulo 3** é apresentado no formato de artigo que, após a defesa da dissertação, será submetido à revista “Anuário do Instituto de Geociências UFRJ. O artigo resume os principais resultados desta pesquisa;

- O **capítulo 4** apresenta as principais considerações e conclusões sobre o Protocolo Analítico proposto e faz uma avaliação das possibilidades de aplicação da fluorescência portátil S1 TITAN, oferecendo sugestões para melhorar o uso da técnica e do equipamento.

Ao final de cada capítulo está a listagem de referências bibliográficas utilizadas para elaboração dos mesmos. A formatação utilizada seguiu as recomendações do Anuário do Instituto de Geociências UFRJ. Ao final do volume encontram-se os Anexos que incluem: (A) as Regras de Formatação do Anuário do Instituto de Geociências UFRJ; (B) o resumo do artigo “O Meteorito Palmas de Monte Alto: Aspectos Petrográficos e Mineraloquímicos” de Carvalho *et al*, (2018) no qual o mestrando participou como co-autor durante o desenvolvimento desta dissertação; (C) as justificativas para a participação dos co-autores no artigo proveniente desta dissertação; e, (D) o comprovante de submissão do artigo.

REFERENCIAS

- Carvalho, W.P. & Zucolotto, M.E., 2010. Dois novos meteoritos baianos aumentam a coleção brasileira para 57 exemplares. Anais do XI Encontro Nacional de Astronomia. Maceió, Alagoas.
- Carvalho, W.P.; Rios, D.C.; Zucolotto, M.E.; Conceição, H.; Araújo, A.J.S. 2018. O Meteorito Palmas de Monte Alto: Aspectos Petrográficos e Mineraloquímicos. Revista Geologia USP, Série Científica (submetido, em revisão)
- D’Orazio, M. & Folco, L., 2003. Chemical analysis of iron meteorites by inductively coupled plasma-mass spectrometry. The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 27(3): 215-225.
- Krot, A.N.; Keil, K.; Goodrich, C.A.; Scott, R.D.; Weissberg, N.K. 2005. Classification of meteorites. In: A.M. Davis (Ed.) Meteorites, comets and planets. Treatise on Geochemistry. Elsevier. 1:83-128.
- Oliveira, E.A. 2011. Confiabilidade Metrológica na Determinação de Espécies Químicas e Materiais Siderúrgicos por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 115p.
- Rizzutto, M.A. 2005. Teeth characterization using ion beam analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 269:683-687.

CAPÍTULO 2

A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL

Os Raios-X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen em 1895 (**Figura 2.1**), quando realizava experimentos de descargas elétricas dentro de um tubo de vidro onde o ar era rarefeito. Roentgen recebeu o primeiro prêmio Nobel de Física, em 1901, pela descoberta. (Lima, 2008).



Figura 2.1: Primeiro Raios-X médico: Mão da esposa de Wilhelm Conrad Roentgen (22 de dezembro de 1895). (Fonte: <http://www.machinerylubrication.com/Read/602/xrf-oil-analysis>).

No início do século XX a primeira evidência da aplicação de Raios-X para análise elementar foi descrita por Barckla, que a partir da observação dos espectros característicos de Raios-X, fez várias descobertas tais como: que o espalhamento da radiação secundária era proporcional à massa atômica do elemento em questão; as interferências nas camadas K e L dependem da massa atômica do elemento e que a emissões de Raios-X são monocromáticas. De acordo com Santos *et al*, (2013), foi Moseley, no início da segunda década do século XX, quem instituiu, pela primeira vez, uma relação matemática entre a frequência e o número atômico de cada elemento estudado, característica indispensável à espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

O primeiro equipamento comercial surgiu na metade do século XX (1950), fabricado pela Companhia Norte Americana Norelco/Philips Eletrônicos, uma empresa, que inovou e investiu em uma tecnologia de ponta (**Figura 2.2**). Nessa época o mercado ainda estava direcionado para a indústria de petróleo.



Figura 2.2: Primeiro modelo comercial de um espectrofotômetro por dispersão de ondas-
WD-FRX. USA, 1950.

(Fonte: <http://www.machinerylubrication.com/Read/602/xrf-oil-analysis>).

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica multielementar, não destrutiva, utilizada para determinação qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes de uma amostra. Essa metodologia baseia-se na produção e detecção de Raios-X característicos, emitidos pelos elementos presentes na amostra quando irradiada com elétrons, íons, Raios-X ou gama, com quantidades de energias apropriadas. Atualmente a FRX apresenta três variantes analíticas distintas: (i) a mais antiga, baseada na dispersão por comprimento de onda (WD-FRX) e, (ii) a análise por dispersão de energia (ED-FRX), e (iii) o método mais recente, de reflexão total (T-FRX), que representa um avanço da ED-FRX.

Até 1966 a FRX utilizou unicamente espectrômetros do tipo (WD-FRX) os quais são baseados na lei de Bragg e necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector. A partir do desenvolvimento do detector semicondutor de silício ativado com lítio, Si(Li), a técnica evoluiu tornando-se capaz de discriminar Raios-X de energias próximas, e foi possível o surgimento dos espectrômetros (ED-FRX). Essa técnica vem sendo largamente utilizada em amostras sólidas, nas determinações das concentrações de vários elementos, sem a necessidade de nenhum pré-tratamento químico, com custos menores e emprego mais prático (Nascimento Filho, 1999).

A variante da Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia, denominada de Reflexão Total (T-FRX) foi desenvolvida visando à redução no tamanho dos equipamentos e a possibilidade de análises sem qualquer preparação prévia da amostra, resultando nos equipamentos de menor porte.

Com o surgimento dos equipamentos portáteis novas possibilidades analíticas surgiram. A NASA vem utilizando esta técnica em associação com os *rovers* de exploração espacial em Marte. Nos últimos 10 anos esta nova técnica têm crescido exponencialmente com aplicações na análise de elementos traços, em amostras sólidas e/ou líquidas (da ordem de microlitros). As aplicações são diversas, desde problemas de interesse geológico,

oceanográfico, arqueológico e biológico até na medicina (análises de tecidos moles humanos), na agroindústria, nas artes (certificação de pinturas de quadros antigos) e no monitoramento ambiental.

2.2 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Princípios do Método

Os Raios-X fazem parte do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm a 0,01 nm (**Figura 2.3**) e são originados por dois processos físicos que atuam sobre a matéria.

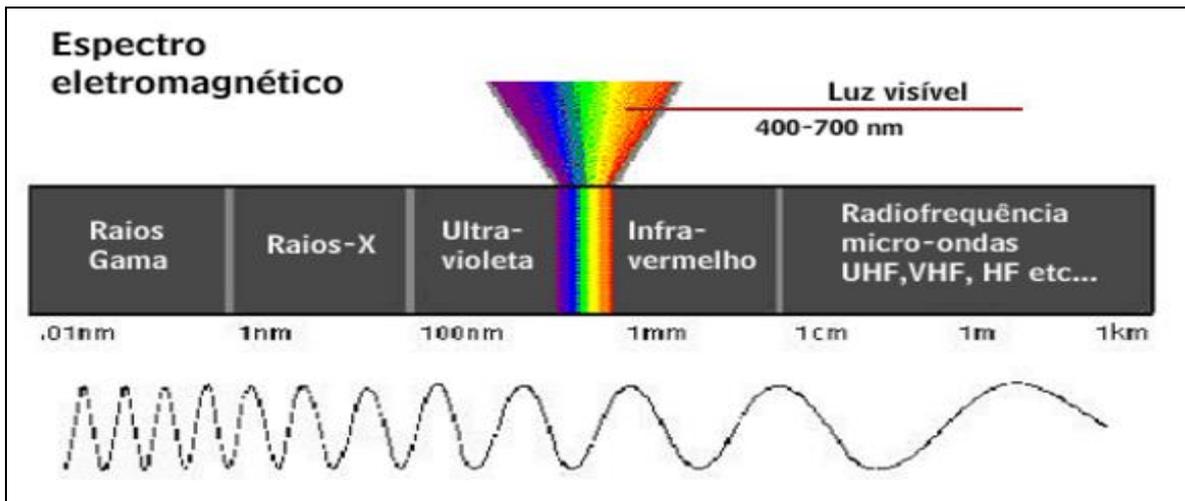


Figura 2.3: Modelo esquemático do espectro eletromagnético.

(Fonte: <http://www.ufpa.br/ensinofts/radiologia.html>).

O primeiro processo provoca a desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície do cátodo de um metal específico (Ni ou Cr), onde parte dessa energia cinética dos elétrons é convertida em Raios-X (radiação de “Bremsstrahlung”), que formam um espectro contínuo de distribuição de energia e está diretamente associado a alta tensão aplicada, esse processo ocorre no interior do tubo de Raios-X (tubos de Raios catódicos).

Já no segundo processo, acontece uma transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos e formam um espectro discreto de distribuição de energia e está diretamente associada ao número atômico do elemento, ou seja, os Raios-X produzidos nesse processo são característicos do elemento químico e representa a base da técnica analítica de Fluorescência de Raios-X (Pereira, 2006).

Quando os elétrons da camada mais interna do átomo (por exemplo, K e L) interagem com fótons com energia na região dos Raios-X, pode ocorrer a foto ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, há um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de Raios-X característicos de cada átomo presente na amostra (Lima, 2008). Esse processo está ilustrado em três etapas na **(Figura 2.4)** abaixo, utilizando como referência um átomo N qualquer (ilustrativo).

Em linhas gerais, quando Raios-X primários vindos de uma fonte de Raios-X, interagem com a amostra, onde ocorrem os fenômenos de absorção, espalhamento ou transmissão. É no fenômeno da absorção, que se produz um fóton de energia (Raio X), conforme explicado na **Figura 2.4**, e este fenômeno foi denominado de Fluorescência de Raios-X. Desta forma a radiação fluorescente pode ser analisada de duas formas: separando os comprimentos de onda da radiação (análise de comprimento de onda dispersivo - WD-FRX) ou através da classificação das energias dos fótons (análise de energia dispersiva - ED-XRF). Uma vez classificada, a intensidade de cada radiação característica está diretamente relacionada à quantidade do elemento no material (Pereira, 2006).

Nos sistemas WD-XRF são utilizados cristais difratores e um detector proporcional ou cintilador sólido de [NaI(Tl)]. O uso de cada componente está de acordo com a faixa de energia utilizada de 1 até 15 KeV e de 15 até 100 KeV respectivamente. Nessa técnica o

cristal é utilizado para separar o feixe de Raios-X emitidos pela amostra de acordo com seu comprimento de onda, obedecendo a lei de Bragg ($n\lambda=2.d.\text{sen}\Theta$), onde, λ - corresponde ao comprimento de onda dos Raios-X difratados (em nm); d- é a distância interplanar do cristal difrator (nm); Θ – é o ângulo de incidência dos Raios-X e n – um número inteiro que representa a ordem da difração (Asfora,2010).

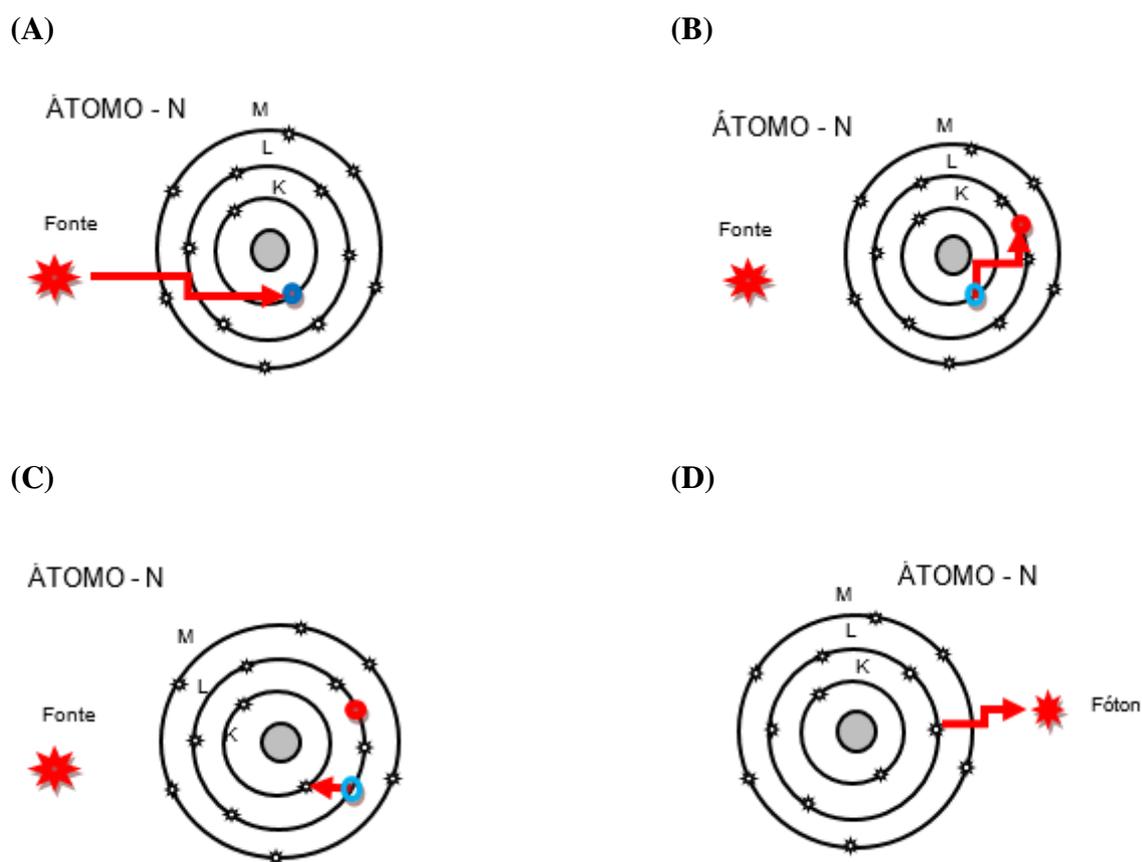


Figura 2.4. Ilustração esquemática do processo de emissão de Raios-X por um átomo N, qualquer. (A) Excitação do elétron por uma fonte primária; (B) Salto eletrônico e criação da vacância; (C) Ocupação da vacância por elétron pertencente a outra camada; (D) Reestruturação energética e liberação do fóton de energia (Raio X) característico do átomo.

(Fonte: próprio autor)

A Lei de Bragg refere-se a equação: $n\lambda = 2d \sin\Theta$, derivada pelos físicos ingleses Sir W. H. Bragg e seu filho Sir W. L. Bragg, em 1913. Ela explica que as faces clivadas de cristais refletem feixes de Raios-X a certos ângulos de incidência (teta, Θ). A variável d é a distância entre camadas atômicas em um cristal, a variável λ é o comprimento de onda do feixe de Raios-X incidente, e n é um inteiro. Esta observação é um exemplo de interferência de ondas de Raios-X, conhecido como difração de Raios-X (DRX), e é uma evidência direta da estrutura periódica de cristais (Schields, 2017).

Após a seleção do Raio-X desejado, este é encaminhado para o detector, que é constantemente rotacionado para manter o alinhamento com o feixe incidente no cristal, logo, para que haja sincronismo entre cristal que é girado de um ângulo Θ , o detector deve ser girado de um ângulo de 2Θ satisfazendo a condição de Bragg e o comprimento de onda é discriminado no detector de alta resolução (**Figura 2.5**). No detector a energia é registrada no formato de picos (difratograma), onde a relação entre a intensidades da radiação fluorescente), e a área de cada pico no espectro de WD-XRF está diretamente relacionado a concentração de um elemento em uma amostra. Como pode ser visto na análise de um aço inoxidável representado na (**Figura 2.6**). E a variação do ângulo de Bragg é dada através do movimento rotacional do cristal analisador, que faz incidir no detector o feixe de energia refratado. Assim os elementos são quantificados um de cada vez (Asfora, 2010).

A Fluorescência de Raios-X com dispersão de energia ED-FRX (**Figura 2.7**), é baseada na medição das intensidades de Raios-X característicos dos elementos constituintes de uma amostra que, são captados por um detector de silício gerando um espectro proporcional a energia recebida. Essas quantidades de energias são captadas pelo detector e convertida em pulsos elétricos, e os valores obtidos são associados à concentração de cada elemento. Essa técnica possui limites de detecção, precisão e exatidão menos rígidos em comparação com a WD-XRF, porém apresentam um melhor custo / benefício (Santos *et al*, 2013).

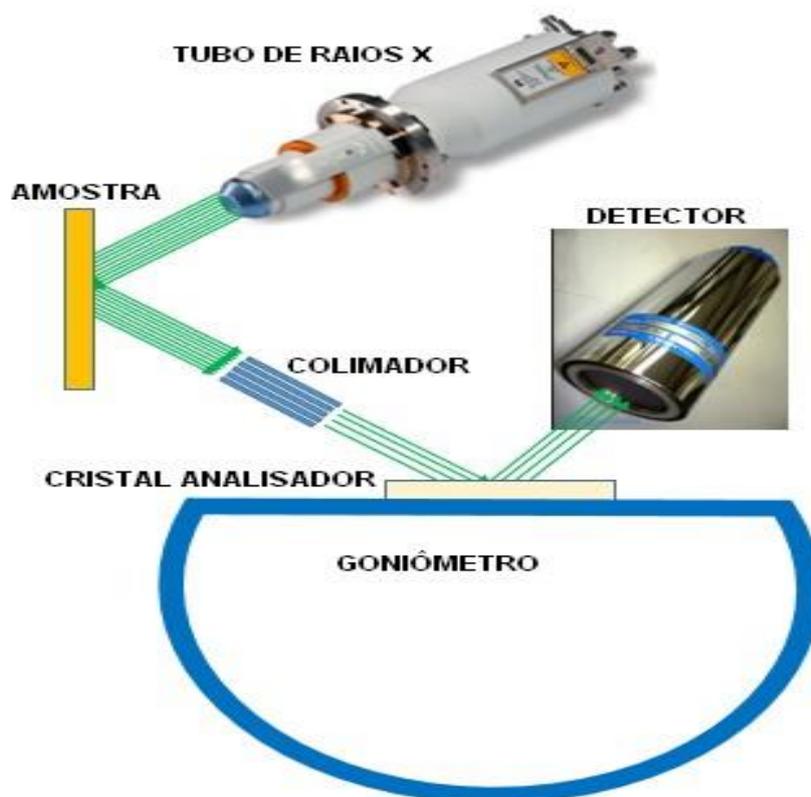


Figura 2.5: Modelo esquemático de um espectrofotômetro por dispersão de ondas- WD-FRX.

(Fonte: o próprio autor).

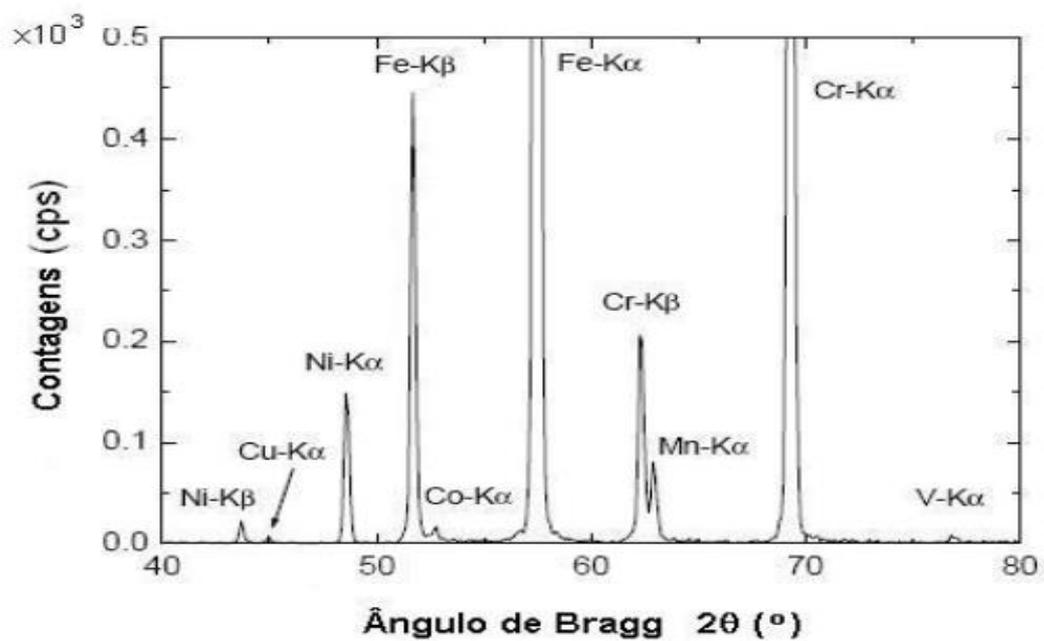


Figura 2.6: Espectro de emissão de Raios-X de uma amostra de aço inoxidável, obtido por

WD-XRF (Asfora, 2010).

A fluorescência por ED-FRX (**Figura 2.7**), possui um sistema mais simplificado, pois não contém tantos acessórios quanto a WD-FRX (colimador, filtro, cristal analisador e goniômetro), ou seja o feixe de Raios-X que sai do tubo é refletido na amostra diretamente para o detector, que possui a capacidade de identificar os elementos através do pulso energético característico, isso foi uma consequência do avanço tecnológico dos detectores denominados de FAST SDD (semicondutores a base de silício/lítio). Estes detectores são mais rápidos, pois atuam com a tecnologia multicanal, porém perdem em sensibilidade devido à falta de seletividade (Santos *et al*, 2013).



Figura 2.7: Modelo esquemático de um espectrofotômetro por dispersão de ondas ED-FRX .

(Fonte: o próprio autor).

Dessa forma, um sistema de Fluorescência de Raios-X é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os Raios-X característicos, uma

placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector, onde, finalmente são expressos na forma de percentual de elementos químicos ou na forma de percentagem de óxidos, de acordo com o método analítico utilizado.

REFERÊNCIAS

- Asfora, V.K. 2010. Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife- PE. 208p.
- Lima, P.L. 2008. Estudo da solubilidade de compostos de urânio do ciclo do combustível em LPS. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 274p.
- Nascimento Filho, V.F. 1999. Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba: Depto. de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear. 32p.
- Perreira, P.S. 2006. Metodologia de EDXRF e Aplicações com um Sistema Portátil. Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Física, Londrina, PR. LFNATEC. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. 10(1):1-16.
- Santos, E.S.; Gama, E.M.; França, R.S.F.; Souza, A.S.; Matos, R.P. 2013. Espectrometria de Fluorescência de Raios-x na determinação de espécies químicas. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia. 9(17):3413-3432.
- Schiels, P.J. 2017 Lei de Bragg e Difração. Texto traduzido por R.M. Ribeiro. Center for High Pressure Research Department of Earth & Space Sciences State. University of New York at Stony Brook, NY. 5p.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL E SUA APLICABILIDADE NO ESTUDO DE METEORITOS DE FERRO

Este artigo será submetido à revista:

Anuário do Instituto de Geociências UFRJ

B1 CAPES

AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL E SUA APLICABILIDADE NO ESTUDO DE METEORITOS DE FERRO

AN EVALUATION OF THE HANDHELD X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE AND APPLICATIONS IN THE STUDY OF THE IRON METEORITES

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA ANÁLISE DE METEORITOS DE FERRO

Acácio José Silva ARAÚJO^{1,2*}, Débora Correia RIOS^{1,2,3}, Wilton Pinto de CARVALHO^{1,4}, Cristine de Almeida PEREIRA^{1,3}

1. Grupo de Pesquisa Laboratório de Petrologia Aplicada a Pesquisa Mineral (GPA). Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus Universitário de Ondina. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, Bahia, Brasil. 40.170-290.
2. Programa de Pós-Graduação em Geologia (ajs.araujo@hotmail.com, geologar@bol.com.br)
3. Bolsista CNPq (debora.rios@pq.cnpq.br, cristinepereira1@gmail.com)
4. Secretaria de Desenvolvimento Econômico do Estado da Bahia (wilton@atarde.com.br)

* Endereço do autor principal: Grupo de Pesquisa Laboratório de Petrologia Aplicada a Pesquisa Mineral (GPA). Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus Universitário de Ondina. Instituto de Geociências, Sala 306D, Universidade Federal da Bahia. Salvador, Bahia, Brasil. 40.170-290.

TELEFONE PARA CONTATO: (71) 9-9148-4134 (WHAT'S APP)

NÚMERO DE PALAVRAS: 5179

TOTAL DE FIGURAS: 06

TOTAL DE TABELAS: 03

RESUMO

O presente artigo traz uma avaliação da técnica de fluorescência de Raios-X portátil (FRX) e seus impactos nas análises litogeoquímicas para determinações qualitativas e quantitativas de elementos maiores e traços em vários tipos de meteoritos férreos. Reporta-se aqui os ajustes do instrumento, a precisão e acuracidade das medidas, e são apresentados exemplos de aplicação em meteoritos de ferro. Testou-se a fluorescência de Raios-X portátil modelo S1 TITAN da marca BRUKER, um instrumento com peso total de 1,5 kg, cujo sistema é composto por um tubo de Raios-X, com anodo de Ródio (Rh) de 4W, 15-50kV, 5-100 μ A e um detector FAST SDD (Silicon Drift Detector) refrigerado a ar, e tem operação baseada no “Efeito Peltier”. Durante as análises foi utilizada a base de sustentação para estabilização do equipamento durante as leituras e o software para análises em metais fornecido pelo fabricante. A calibração de fábrica foi refinada para nossos propósitos a partir de análises de amostras de mão de meteoritos bem conhecidos e já analisados por outras metodologias. Adicionalmente, a verificação da calibração foi realizada utilizando-se amostras de referência contendo FeS (sulfeto férrico) e Cu (ânodo de cobre). Os meteoritos selecionados para padrão foram Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto, e Patos de Minas – da coleção Wilton Carvalho atualmente sob a responsabilidade do Museu Geológico da Bahia – MGB. Estes meteoritos foram escolhidos porque já possuem análise geoquímica por métodos consagrados, afim de comparação com a fluorescência portátil. O protocolo analítico desenvolvido permite o uso da fluorescência portátil na pesquisa de meteoritos com aplicações na identificação de amostras desconhecidas e na classificação de meteoritos de coleções de museus, universidades e particulares, bem como a quantificação de contaminações por processos sofridos na superfície terrestre. É possível determinar os agrupamentos químicos principais utilizando os valores de Fe, Ni, e Co.

Palavras-Chave: Fluorescência de Raios-X Portátil; Litogeoquímica; Meteoritos Férreos.

ABSTRACT

This paper presents an evaluation of the portable X - ray fluorescence (FRX) technique and its impacts on litogeochemical analyzes for qualitative and quantitative determinations of major elements and traces in various types of ferrous meteorites. The instrument used was BRUKER S1 TITAN, with a total weight of 1.5 kg, which system consists of an X-ray tube, with Rhodium (Rh) anode of 4W, 15-50kV, 5-100 μ A and a detector FAST SDD (Silicon Drift Detector), where its operation is based on the "Peltier Effect". A support base was used to stabilize the equipment during the readings and the software used was for metal analysis.

The calibration verification procedure was performed using reference samples containing FeS (ferric sulphide) and Cu (copper anode) provided by the Paranapanema Group with an analytical report by ICP-OS and WFRX de Bancada. The meteorites selected for analysis were Bendego, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto and Patos de Minas - from the Wilton Carvalho collection currently under the responsibility of the Geological Museum of Bahia - MGB. These meteorites were chosen because they already have geochemical analysis by classic methods, in order to compare with the portable fluorescence.

The results obtained through the analyzes using the PFRX were plotted in an electronic spreadsheet (EXCEL) and processed statistically to verify the instrument for its accuracy and accuracy. As well as the verification of the calibration of the method used. With this study, it was possible to develop the analytical protocol with the aim of contributing to the advances in meteorology and to make feasible the use of the portable X - ray fluorescence technique in the characterization of ferrous meteorites. Preserving the sample, for exposure of the finding, because they are commonly fragments of celestial bodies with little mass and sometimes of great rarity.

Keywords: Handheld X-Ray Fluorescence; litogeochemical; iron meteorites.

INTRODUÇÃO

Meteoritos são amostras de rochas e/ou ferro provenientes do espaço sideral que chegam à superfície terrestre após vagarem no espaço. São fragmentos de asteróides – provenientes principalmente do Cinturão de Asteróides entre Marte e Júpiter – mas também representam material oriundo da Lua, Marte, ou dos *Trojans*, e, ainda que questionado por alguns pesquisadores, do núcleo de cometas que se aproximaram da nossa atmosfera.

Devido à sua origem extraterrestre estas rochas provêm importantes informações sobre a origem e composição do nosso Sistema Solar. No geral são disponíveis apenas em coleções de museus, de instituições oficiais e/ou de colecionadores particulares. As quantidades de amostras destinadas à pesquisa são bastante limitadas sendo necessário, portanto o desenvolvimento de técnicas não destrutivas que permitam melhor conhecer estes materiais e preservá-los ao mesmo tempo.

As pesquisas espaciais iniciadas na década de 60 levaram a NASA (*National Aeronautics and Space Administration* – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço) e outros órgãos internacionais a investirem em tecnologia e inovação para capacitar as missões exploratórias tripuladas ou não à realização de análises remotas e caracterização dos materiais encontrados. Isto levou ao aprimoramento de técnicas analíticas em geoquímica e à considerável redução no tamanho e peso dos equipamentos, que hoje existem em versões portáteis, mas altamente eficientes em termos de precisão e acuracidade analítica.

A proposta deste trabalho foi desenvolver metodologia analítica para a análise rápida e não destrutiva de amostras de prováveis meteoritos no Brasil, seja em coleções de museus ou em posse de particulares, promovendo o avanço desta ciência ainda pouco discutida no País. Os trabalhos envolvem pesquisadores do grupo de Petrologia Aplicada à Pesquisa Mineral da Universidade Federal da Bahia, do Museu Geológico da Bahia, e do Museu Nacional da Universidade Federal do Rio de Janeiro, tendo início em 2009, durante as festividades do Ano

Internacional de Meteorítica com o lançamento do projeto GeoLogar – Ciências da Terra para a Sociedade – e o ProMete – Programa de Recuperação, Identificação e Classificação de Meteoritos – ambos com apoio do CNPq e da FAPESB. Este artigo apresenta uma rotina analítica para análise de meteoritos de ferro através da técnica de Fluorescência Portátil de Raios-X (PFRX) e a avaliação do potencial desta técnica na meteorítica para a identificação e classificação de novos espécimes, facilitando a identificação de amostras de coleções privadas e em universidades e museus.

A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL – ESTADO DA ARTE

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica multielementar, não destrutiva, utilizada para determinação qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes de uma amostra. Em decorrência dos avanços na indústria eletrônica foi possível nos últimos anos reduzir de forma considerável o tamanho dos tubos de Raios-X e dos detectores FAST SDD (*Silicon Drift Detector*) – atualmente construídos com semicondutores de silício no estado sólido. Tais detectores atuam como pré-amplificadores termoelétricos possuindo taxas de contagem muito altas, tamanhos pequenos e baixo custo. A FRX baseia-se na produção e detecção de Raios-X característicos, emitidos pelos elementos presentes na amostra quando irradiada com elétrons, íons, Raios-X ou Raios Gama, com quantidades de energias apropriadas. Atualmente a FRX apresenta duas variantes analíticas distintas:

- (i) A dispersão por comprimento de onda (WD-FRX), de alta precisão e resolução, que obedece rigorosamente à “Lei de Bragg”, onde ocorre um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o seu detector, que por ser muito sensível faz a contagem das emissões energéticas elemento por elemento;
- (ii) A análise por dispersão de energia (ED-FRX), menos precisa, que segue a “Lei de Bragg”, mas utiliza detectores semicondutores de silício ativado com lítio, Si(Li).

No final do século XX, a técnica da fluorescência evoluiu tornando-se capaz de discriminar Raios-X de energias próximas. Isto simplificou e reduziu o tamanho dos equipamentos, pois eliminou a necessidade de acessórios – colimadores, cristal e goniômetro – tornando essa variante apta a efetuar análises mais rápidas, porém reduziu a sensibilidade analítica. Isto facultou a criação dos equipamentos de fluorescência de Raios-X portáteis (PFRX) e sua aplicação em trabalhos de campo, museus e em canteiros de obras (Ferretti, 2009).

Essa nova perspectiva metodológica – a PFRX – tem despertado o interesse de muitos pesquisadores. Os trabalhos pioneiros de aplicação da fluorescência na meteorítica datam de 1960-1970 (Reed, 1972), mas as aplicações eram muito restritas face às limitações tecnológicas e analíticas. Apenas em 2011, pesquisadores do Instituto de Ciências Geológicas e Museu de História Natural da Suíça, apresentaram uma avaliação da utilidade da fluorescência de Raios-X portátil na meteorítica (Zurfluh et al., 2011). Utilizando uma PFRX modelo NITON XL3t-600 fabricada pela *Thermo Fischer*, este grupo de estudiosos buscou aplicar o rigor analítico para verificar a exatidão e precisão da técnica no estudo de meteoritos rochosos. Para realizar essa pesquisa os autores utilizaram padrões de referência e construíram curvas de calibração visando corrigir a calibração instalada de fábrica, comparando os resultados obtidos às análises por métodos clássicos e consagrados. Esse trabalho foi um passo essencial na aplicação da técnica em amostras de meteoritos, pois facilitou a construção de curvas de calibração e instruiu no preparo de amostras para análise. Contudo os autores não apresentaram o protocolo analítico, o que restringiu a aplicação da técnica.

No mesmo período, pesquisadores da Universidade de Pisa (Itália) avaliaram a performance de um outro modelo de PFRX da NITON, o XL3t Gold D+, e apresentaram uma metodologia analítica para aplicar esta análise a meteoritos de ferro, motivados pelas várias aplicações do equipamento na metalurgia. Estes estudos demonstraram a importância desta

técnica na meteorítica ao permitir identificar a origem extraterrestre de artefatos arqueológicos (Buchner *et al.*, 2012) e realizar análises químicas preliminares de meteoritos de ferro (Gemelli *et al.*, 2015) e acondriticos (Gemelli *et al.*, 2017).

METEORITOS DE FERRO

Os meteoritos são classificados basicamente pelo seu conteúdo da liga metálica ferro-níquel e de silicatos, que definem os três tipos principais. Posteriormente estes tipos são subdivididos em vários grupos a partir de uma classificação estrutural e a química.

- (i) Meteoritos rochosos (ou aerólitos), compostos basicamente de silicatos. Estas rochas extraterrestres têm características mineralógicas e composicionais semelhantes a algumas rochas terrestres e subdividem-se em condriticos (os quais possuem côndrulos) e acondriticos. Os estudos sugerem que estas rochas sejam representantes das porções mais externas dos corpos que os originaram;
- (ii) Meteoritos metálicos (ou férreos), compostos basicamente de ferro-níquel, com pequenas quantidades de minerais silicáticos. Este conjunto de rochas acredita-se ser provenientes, em sua maioria, do núcleo do corpo parental;
- (iii) Meteoritos mistos, compostos de fases de silicatos – principalmente olivinas e piroxênios – e ligas de ferro-níquel. Acredita-se que estas rochas sejam equivalentes da zona de transição núcleo-manto.

Meteoritos de ferro são meteoritos não condriticos, diferenciados, que representam nossa única chance de amostrar o interior profundo de um corpo planetário diferenciado. São fragmentos de um grande número de asteróides que sofreram uma diferenciação significativa no Sistema Solar Primitivo, em processos similares aos que resultaram na formação do nosso Planeta (Haack & McCoy, 2005). Eles correspondem a aproximadamente 6% das quedas de meteoritos (Grady, 2000), mas tendem a predominar entre os achados, ocorrendo em

porcentagens bem superiores na maioria das coleções, por serem de mais fácil identificação e por resistirem melhor aos processos intempéricos que ocorrem na superfície terrestre, podendo se passar muitos anos entre sua queda e seu achado.

Apesar de altamente evoluída, a química destas amostras guarda importantes informações sobre os processos que operaram na nebulosa solar. As características diversificadas em termos de química, mineralogia e estrutura dos meteoritos são evidências da evolução química complexa destas amostras. As variações dentro de um mesmo grupo para os conteúdos de elementos siderófilos voláteis (ex. Ga e Ge), por exemplo, demonstram as condições diversas de formação dos seus corpos parentais, indicando distinções nas fontes de material da nebulosa e nos processos geológicos que operaram durante suas evoluções (Haack & McCoy 2005).

A classificação estrutural – com base na liga metálica – permitiu que os meteoritos de ferro fossem originalmente subdivididos em oito (8) classes (**Tabela 3.1**).

Tabela 3.1. Classificação estrutural dos meteoritos de ferro

Classe Estrutural	Textura	Banda de kamacita (mm)	Conteúdo de Níquel (%)
Hexaedrito (HEX)	Linhas de Neuman	>50	5,3 – 5,8
Octaedrito	Muito Grosso (Ogg)	>3,3	5,6 – 6,5
	Grosso (Og)	3,3 – 1,3	6,1 – 8,2
	Médio (Om)	1,3 – 0,5	7,1 – 10,6
	Fino (Of)	0,5 – 0,2	7,3 – 13,0
	Muito Fino (Off)	< 0,2	11,3 – 18,1
	Plessitico (Opl)	< 0,2 – fios	9,0 – 14,3
Ataxito (D)	Sem estrutura octaédrica macroscópica		15,8 – 60,8

O metal Fe-Ni forma uma solução sólida de taenita – um mineral cúbico de face centrada que ocorre em temperatura subsolidus $>910^{\circ}\text{C}$ se o conteúdo de Ni $<5,7\%$. Em condições de mais baixas temperaturas durante o resfriamento, o metal mais rico em níquel

(Ni>5,7%) permite a co-existência de duas fases sólidas, resultando na nucleação e crescimento de uma liga metálica mais pobre em níquel, a kamacita, que forma quatro conjuntos de lamelas paralelas aos planos octaedrais da taenita, formando a “textura de Widmstätten”. Contudo, a nucleação da kamacita pode ser impedida se os teores de níquel forem >16% wt. Ou seja, é o conteúdo de níquel e a taxa de resfriamento que determinará a estrutura dos meteoritos de ferro (Hutchison, 2004).

A classificação estrutural dos meteoritos de ferro é determinada primariamente pelo conteúdo de Ni, e secundariamente, pela história termal do corpo parental, ou seja, meteoritos sem qualquer correlação genética podem apresentar a mesma estrutura. Por este motivo, a classificação química tem atualmente recebido mais importância que a estrutural. As classes químicas são determinadas com base nos conteúdos de Ni, Ga, Ge e Ir. Diagramas binários de Ni versus um destes elementos (Wasson, 1985) permitem subdividir os férreos em doze (12) grupos químicos, que englobam 87% dos meteoritos conhecidos atualmente, cada qual com pelo menos 5 amostras catalogadas (Krot et al., 2005). Amostras que não se enquadram nestes grupos são classificadas na categoria “não-agrupadas”. Acredita-se que as diferenças químicas entre os grupos resultem da condensação da nébula ou volatilidade e variações dentro de um mesmo grupo são atribuídas a processos secundários, tais como a cristalização fracionada. Hutchinson, (2004) sumariza as principais propriedades e feições estruturais e mineralógicas diagnósticas destes grupos químicos de meteoritos de ferro.

MÉTODO

O Instrumento

O instrumento utilizado neste estudo foi um espectrômetro de fluorescência de Raios-X portátil modelo S1 TITAN LE da marca BRUKER (**Figura 3.1**). O instrumento possui um

mini tubo de Raios-X com anodo de Ródio (15-50kV, 5-100 μ A,4W), associado a um detector FAST SDD (Strüder et al., 1999) refrigerado a ar, cuja operação é baseada no “Efeito Peltier” (Moura, 2010).

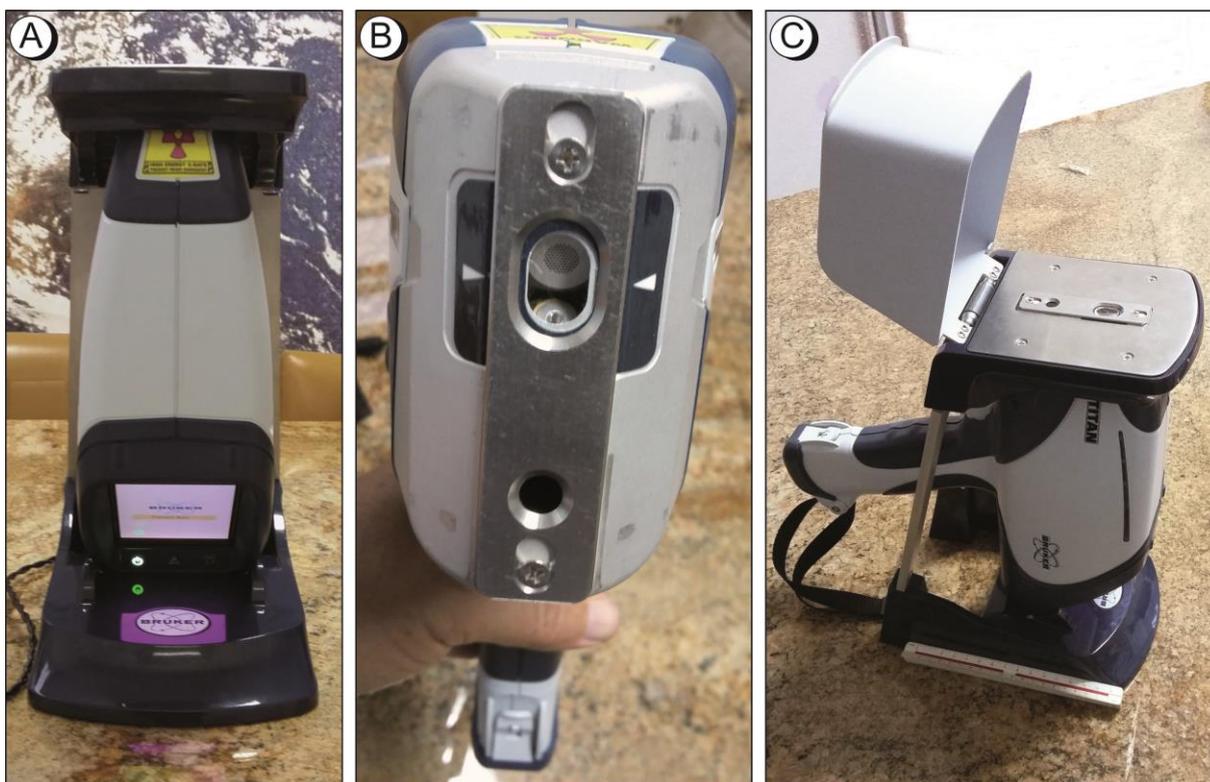


Figura 3.1. Equipamento de Fluorescência de Raios-X Portátil, da marca Bruker, modelo S1-Titan LE 600, utilizado neste estudo. (A) Visão frontal, apresentando o leitor. (B) Visão superior, apresentando a janela de leitura. (C) Visão lateral do equipamento montado no suporte de mesa com proteção contra a radiação.

Esta PFRX possui capacidade para determinação de até 37 elementos incluindo elementos leves (Mg, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Y, Se, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Pb, Bi). Por operar com altas taxas de contagem, o detector SDD permite excelente precisão em medições em curtos tempos de análise.

Este equipamento conta ainda com temporização SMART Grade (*System Monitored Automatic Run Time*). Esta aplicação determina automaticamente as condições adequadas e os tempos de medição para cada liga/amostra a ser medida; com geometria otimizada de Raios-X *Sharp Beam*; duas baterias de Li-Ion; um adaptador de corrente alternada; e uma base suporte, com peso total de 1,5 kg.

Acuracidade, Precisão e Limites de Detecção

A calibração é etapa fundamental da medida, estando relacionada ao desempenho do instrumento. Os critérios característicos da calibração podem ser usados para decidir se um método instrumental é ou não apropriado para resolver determinado problema analítico. As calibrações são classificadas em função de sua precisão, erro sistemático, sensibilidade, limite de detecção, faixa de concentração e seletividade (Passos, 2011).

O valor verdadeiro de uma grandeza física experimental às vezes pode ser considerado o objetivo final do processo de medição. Por essa razão, o valor verdadeiro também pode ser chamado valor alvo. Uma das maneiras de avaliar a qualidade do resultado de uma medição é fornecida pelo conceito de exatidão, que se refere à proximidade da medida com seu valor alvo. Mas outra qualidade muito importante de uma medida experimental é seu grau de precisão, que se refere à dispersão entre medidas repetidas sob as mesmas condições. Medidas precisas são menos dispersas, ou seja, quando repetidas, elas tendem a fornecer os mesmos resultados (mas não necessariamente resultados mais próximos do valor alvo). Assim, diferente do que ocorre com a exatidão, a avaliação da precisão de uma medida não leva em consideração o valor verdadeiro.

Por essas razões, antes de se discutir os conceitos de precisão e exatidão, é fundamental ter uma boa compreensão do conceito de valor verdadeiro e suas limitações. A esse respeito, na maioria das situações, podemos assumir que a grandeza experimental possui

um único valor verdadeiro bem definido. O que consideramos estar limitada é a nossa capacidade de conhecê-lo exatamente, ainda que por meio de medições extremamente cuidadosas (Lima Jr. *et al*, 2012). Os conceitos de precisão e exatidão são melhores compreendidos quando percebemos que a precisão é a repetição dos resultados obtidos e a exatidão é o valor mais próximo possível de um parâmetro extremamente conhecido, ou seja, o valor verdadeiro. Porém, como todo processo de medição está sujeito a pequenas flutuações, os valores obtidos são aceitos com certo percentual de erro.

O equipamento utilizado neste estudo disponibiliza quatro calibrações padrões, capazes de analisar ligas metálicas, minerais, rochas ou solos. A FRX portátil Geologar inclui as calibrações para análises de metais (Ligas Metálicas TITAN LE) e rochas/minerais (Geochem LE; Bruker, 2014). Neste estudo utilizou-se exclusivamente o modo analítico para metais, por ser o mais adequado aos meteoritos de ferro. Este procedimento permitiu a detecção simultânea de mais de vinte diferentes elementos (**Tabela 3.2**), incluindo aqueles de interesse na análise de ferro meteorítico (Fe, Ni, Co, P, S, Cr, Cu, W e Mn). Neste modo, o instrumento opera em condições específicas visando otimizar a análise. Os limites de detecção (LOD) de cada analito foram calculados automaticamente pelo programa, considerando-se duas vezes o desvio padrão das concentrações medidas nas amostras que não possuíam ou apresentavam apenas quantidades traços daquele analito.

Uma etapa inicial foi realizada visando verificar a calibração desta PFRX. Para isso foram realizadas análises em padrões de referência (**Figura 3.2**) de cobre (Laudo; 0228561 emitido 26/11/2015 e denominado de PAD01) e FeSi (Laudo; 226561 emitido em 24/03/2016 e denominado de FOR50), ambos cedidos ao projeto pelo grupo Paranapanema (antiga Carafba Metais). Os laudos analíticos dos padrões foram realizados por ICP-OES (PERKIN ELMER, modelo OPT\MA 8300) e WDFRX (RIGAKU, modelo RIX2000). Posteriormente, os resultados das análises de PFRX foram processados aplicando-se métodos estatísticos.

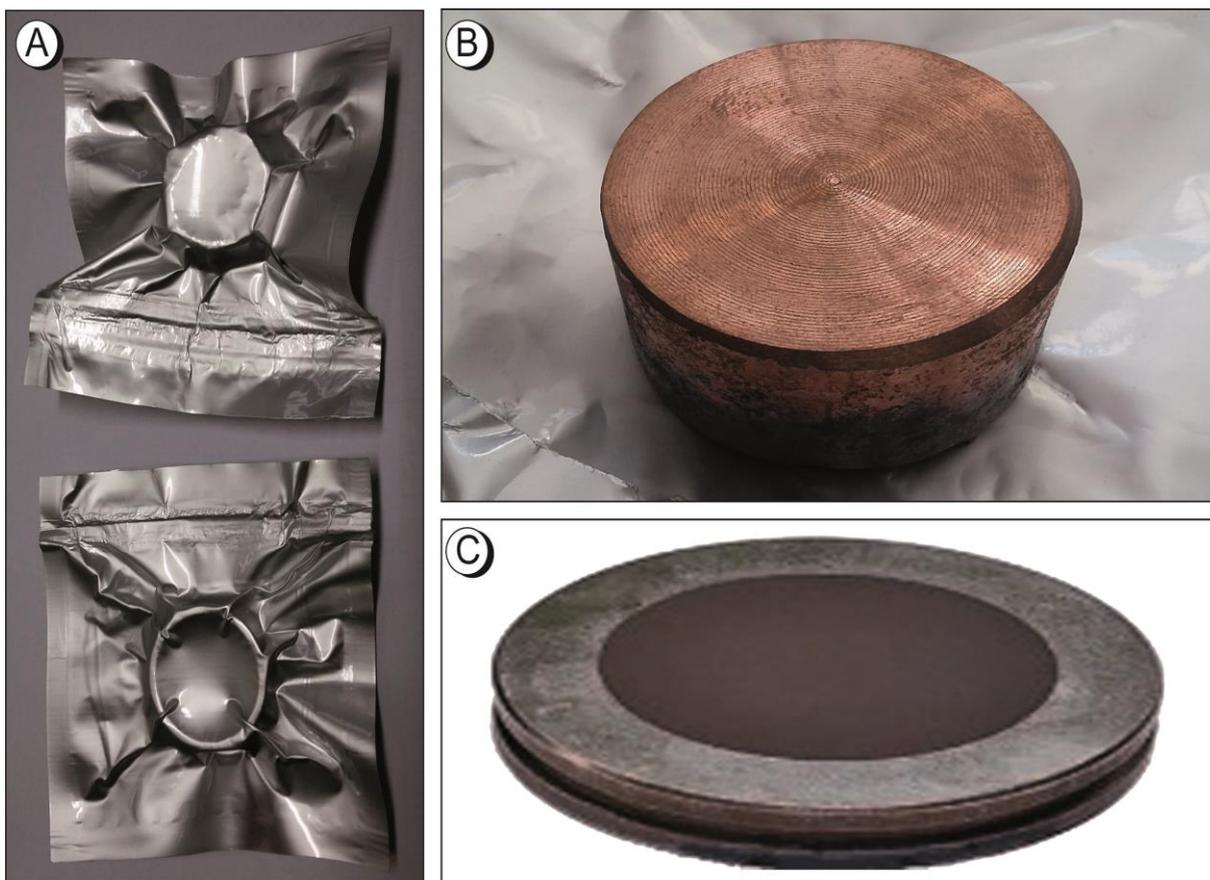


Figura 3.2. Padrões analíticos de Cu e FeSi cedidos pela Paranapanema. (A) Espécimes recebidas. (B) Padrão de Cu. (C) Padrão de FeSi.

A listagem completa dos elementos medidos e condições operacionais das análises por PFRX neste estudo são apresentadas na **Tabela 3.2**. As análises foram realizadas com o equipamento montado em um suporte de mesa, com tampa de proteção radioativa. As amostras foram posicionadas acuradamente sobre o plano analítico, não sendo necessárias correções adicionais para o espaço de ar. Trabalhou-se com o diâmetro do feixe padrão do colimador, de ~5mm. Os espectros das medidas foram transferidos para um computador utilizando o *software SI Remote Ctrl* (Bruker, 2014).

Tabela 3.2. Condições operacionais de Fluorescências de Raios-X Portátil utilizadas no estudo de meteoritos de Ferro.

	Gemelli et al., 2015	Este Trabalho
Marca e Modelo	NITON XL3t GOLDD	Bruker S1 Titan LE
Modo Operacional / Calibração	Geral – Metais	Ligas metálicas TITAN LE
	Principal (50 kV, 40 μ A); Filtro: AlFe; Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, W	Opera com potência de 4 W e varia a tensão de 15-50kV, e corrente de 5-100 μ A automaticamente
	Baixa (15 kV, 133 μ A); Filtro: Fe; Ti, V, Cr	Analisa de Mg(12) - U(92) utilizando cinco filtros com troca automática
	Leves (8 kV, 200 μ A); Sem filtro; Al, Si, P, S	-
Tempo / Contagem	Principal: 60 s	Tempo controlado por SMART Grade
	Baixa: 60 s	-
	Leve: 60 s	-
	Tempo total da leitura: 180 s	Tempo total de leitura: 30 s
Diâmetro do feixe colimador	Spot 8 mm	Spot 5mm

CARACTERIZAÇÃO DO OBJETO DE ESTUDO

Seleção das Amostras

As análises de PFRX em meteoritos, aqui designadas de ex-situ, são realizadas sobre material recolhido no campo e preparadas em laboratório, e estão sob a guarda do MGB. Os critérios básicos na pré-seleção das amostras que viriam a constituir esta pesquisa foram:

- (i) Natureza férrea, e
- (ii) Já possuírem uma superfície plana, cortada e polida para a exposição.

Essa pré-seleção foi necessária para garantir que o equipamento estivesse operando nas condições de melhor desempenho analítico e para possibilitar o uso do suporte de mesa fornecido pelo fabricante, visando evitar a oscilação das mãos durante o manuseio.

Adicionalmente a estes critérios as amostras selecionadas para este estudo deveriam:

- (iii) Possuir registro junto à *Meteoritical Society*.
- (iv) Estar disponíveis para este estudo nas dependências do Museu Geológico da Bahia (MGB).
- (v) Dispor na literatura de análises geoquímicas utilizando os métodos instrumentais mais tradicionais na análise de meteoritos tais como a Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) ou Ativação Neutrônica (INAA).

Assim, dentre as amostras pré-selecionadas, foram escolhidas para esta pesquisa amostras de 4 (quatro) meteoritos férreos (**Figura 3.3**) – Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto e Patos de Minas – da coleção Wilton Carvalho.

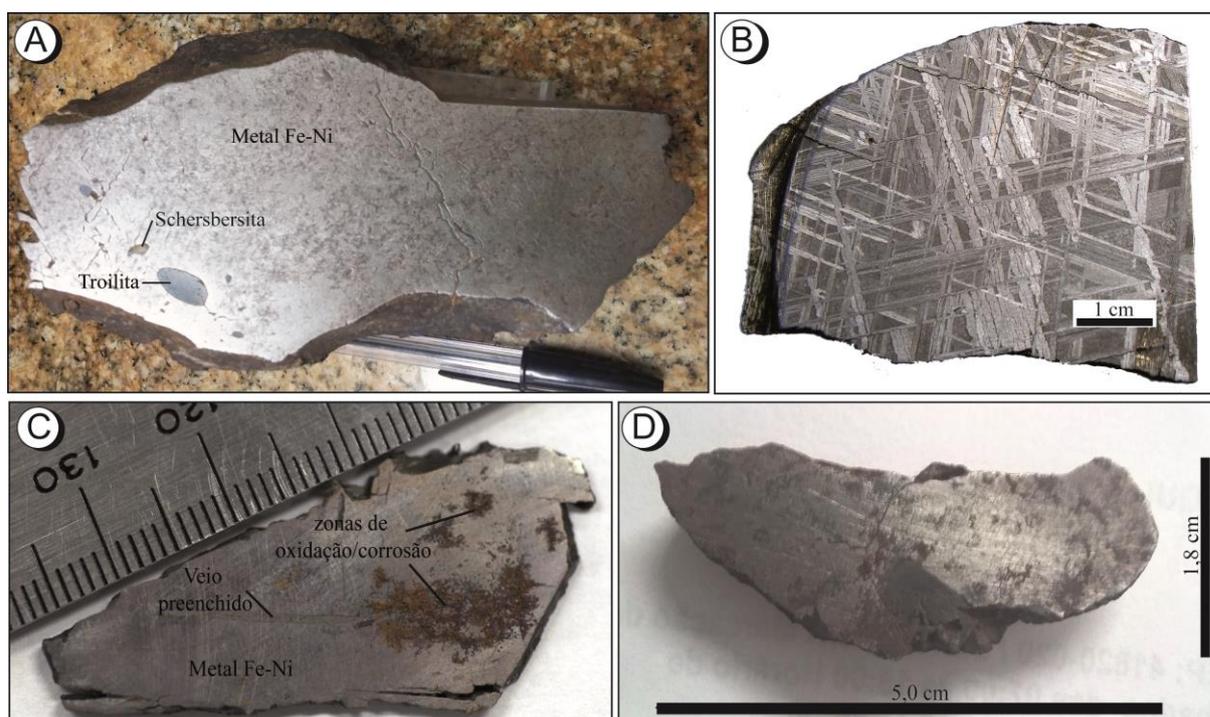


Figura 3.3. Meteoritos e suas superfícies polidas analisadas neste estudo. (A) Bendegó, (B) Vitória da Conquista com textura de Widmstätten revelada por ataque de ácido nítrico a 1% em álcool etílico (Nital 1%). (C) Palmas de Monte Alto, (D) Patos de Minas.

Adicionalmente, foi selecionado o meteorito “Monzon” (**Figura 3.4**). Esta amostra ainda não foi registrada oficialmente, tendo sido encontrada no ano de 2010 na região próxima ao achado do meteorito Bendegó (Carvalho *et al.* 2011). Por sua semelhança com o Bendegó, a amostra tem sido considerada um fragmento deste, que permaneceu perdido na região por outros quase 250 anos, quando foi encontrada por um garoto de 10 anos de idade, filho do caçador de meteoritos José María Monzón Pereira, razão do apelido da amostra.

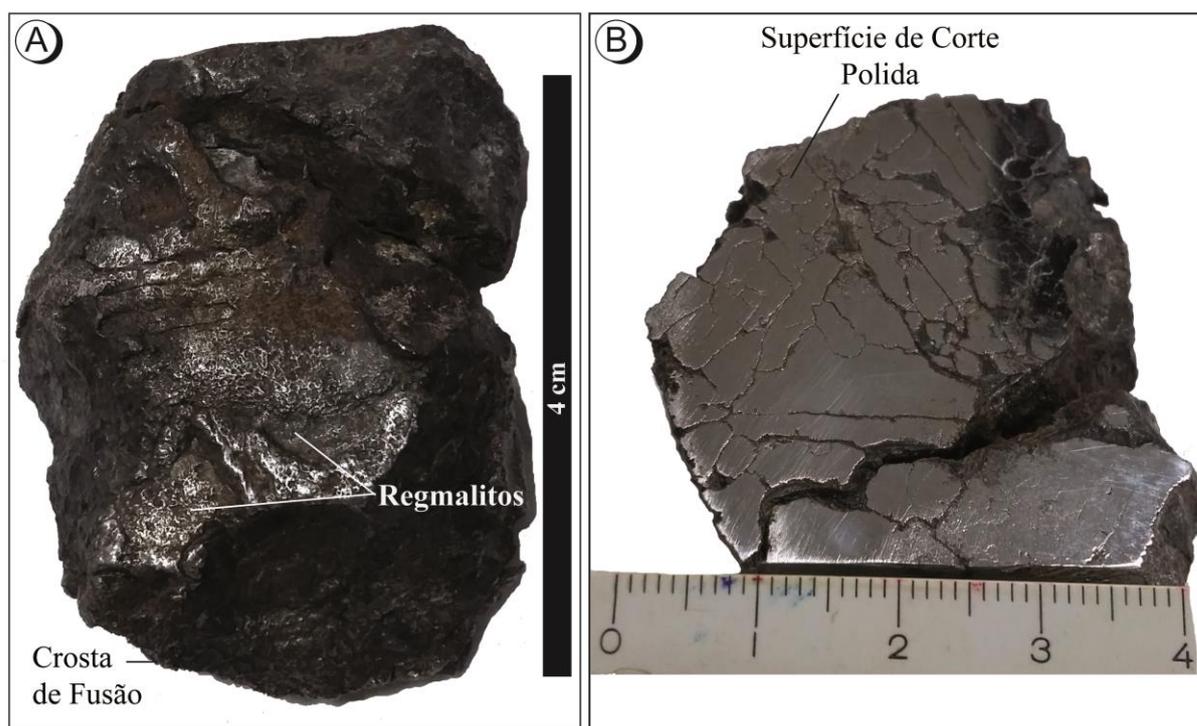


Figura 3.4. Fragmento analisado do Meteorito “Monzon”. (A) Área de crosta de fusão preservada, apresentando a típica textura de regmalitos, (B) Superfície de corte polida para análises e exposição, apresentando-se bastante fraturada e com indícios de oxidação ao longo das fraturas.

Preparação da Amostra

O preparo de amostras nos métodos tradicionais de FRX consiste basicamente em homogeneizar o material por redução do tamanho (< 200#) e, a partir de uma massa de uma

ou duas dezenas de gramas, confeccionar uma pastilha prensada ou uma pérola fundida, onde essa pequena fração de amostra passa a representar a litogeoquímica de um todo (corpo). Na metodologia com a PFRX, porém, isto já não é necessário.

Originalmente o equipamento portátil foi projetado para uso em campo, diretamente sobre os afloramentos, sem exigir das amostras qualquer tipo de preparo. Contudo, o uso do equipamento pode ser bastante otimizado ao se criar uma superfície plana e polida, como é feito pelos *rovers* da NASA em Marte. Assim, basta um corte para criar uma superfície polida sem causar grandes danos ao objeto, e otimizar bastante a análise gerando resultados mais precisos e confiáveis.

Os meteoritos em museus geralmente já possuem esta superfície de corte polida, criada quando da negociação da amostra com ou para expor ao público aspectos do seu interior. As amostras selecionadas para este trabalho já possuíam esta superfície, sendo apenas necessário refazer o polimento fino para eliminar acúmulos de material oxidado frequentes nesta superfície devido a sua exposição ao ar. Para avaliar esta interferência da oxidação as amostras foram analisadas com a PFRX antes e depois desta etapa e polimento.

Protocolo Analítico para Meteoritos de Ferro

Apesar desta simplicidade no preparo da amostra, o método só funciona bem em amostras homogêneas. Visando solucionar este problema utilizou-se um princípio estatístico (Hall & Selinger, 1989). Estes autores sugerem ser necessário um mínimo de 30 dados para a obtenção de uma resposta confiável, ou seja, que permita obter a melhor precisão e exatidão.

A sequência de trabalho foi elaborada de forma sistemática, estabelecendo-se para cada amostra de meteorito estudada uma malha analítica com área de 1cm^2 , considerando-se o diâmetro de leitura do feixe da PFRX Titan S1, o qual é de 5mm (**Tabela 3.2**). A amostra foi então posicionada sobre a área de leitura do equipamento no suporte de mesa (**Figura 3.1**) e,

com auxílio de uma régua, deslocada centimetricamente, de acordo com um eixo XY estabelecido sobre o suporte. Após a definição destes parâmetros, cada ponto foi analisado repetidamente entre quatro a dez vezes com o intuito de verificar a calibração do instrumento e/ou possíveis variações nas análises devido ao aquecimento do equipamento ou oscilações de energia (**Figura 3.5**). Devido ao posicionamento da janela de leitura do equipamento em relação à amostra, as áreas limítrofes (bordas) não podem ser analisadas. O número de pontos a ser analisado por amostra é função, unicamente, da dimensão original da amostra.

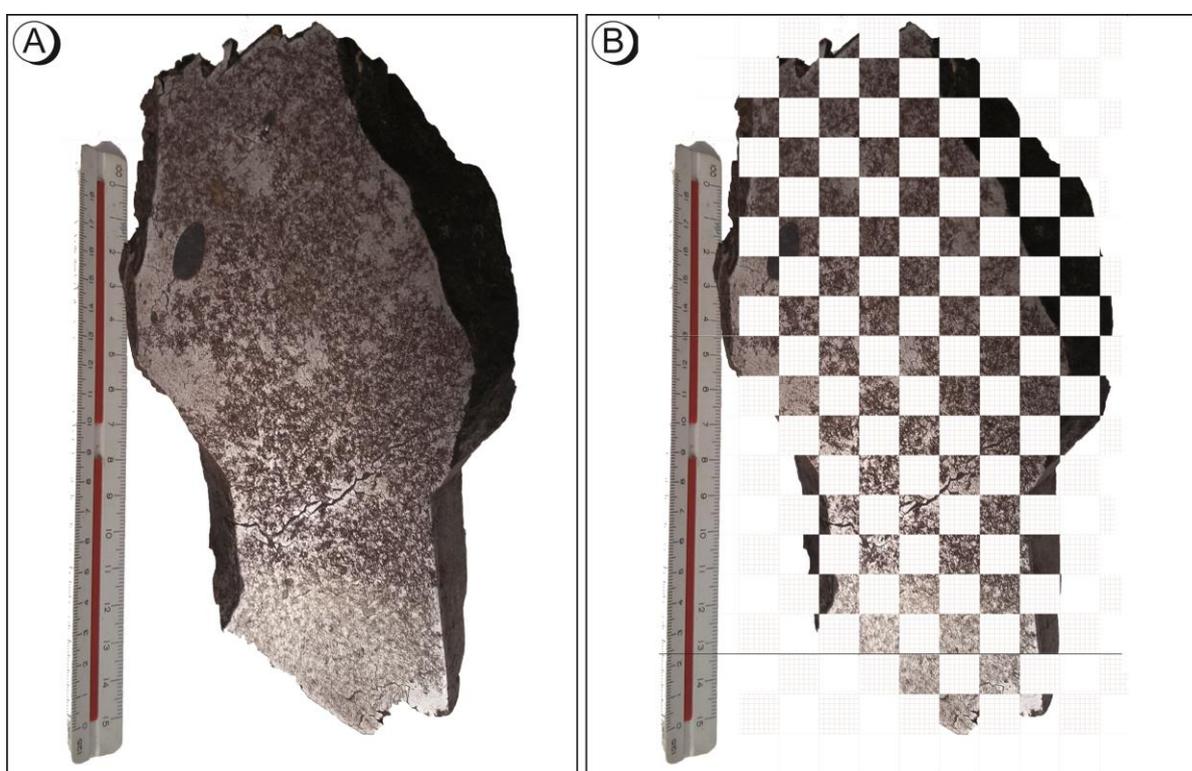


Figura 3.5. Fragmento analisado do Meteorito Bendegó. (A) Imagem da superfície polida a ser analisada, (B) Superfície a ser analisada sotoposta à malha analítica de 1cm^2 . Cada orifício na malha equivale a um ponto a ser analisado por PFRX.

No protocolo analítico apresentado neste trabalho (**Figura 3.6**) para meteoritos além das ferramentas estatísticas foram utilizadas amostras previamente analisadas por outro(s) método(s). Este procedimento visou permitir a comparação entre os resultados e a criação de padrões analíticos de referência para os meteoritos de ferro na PFRX.

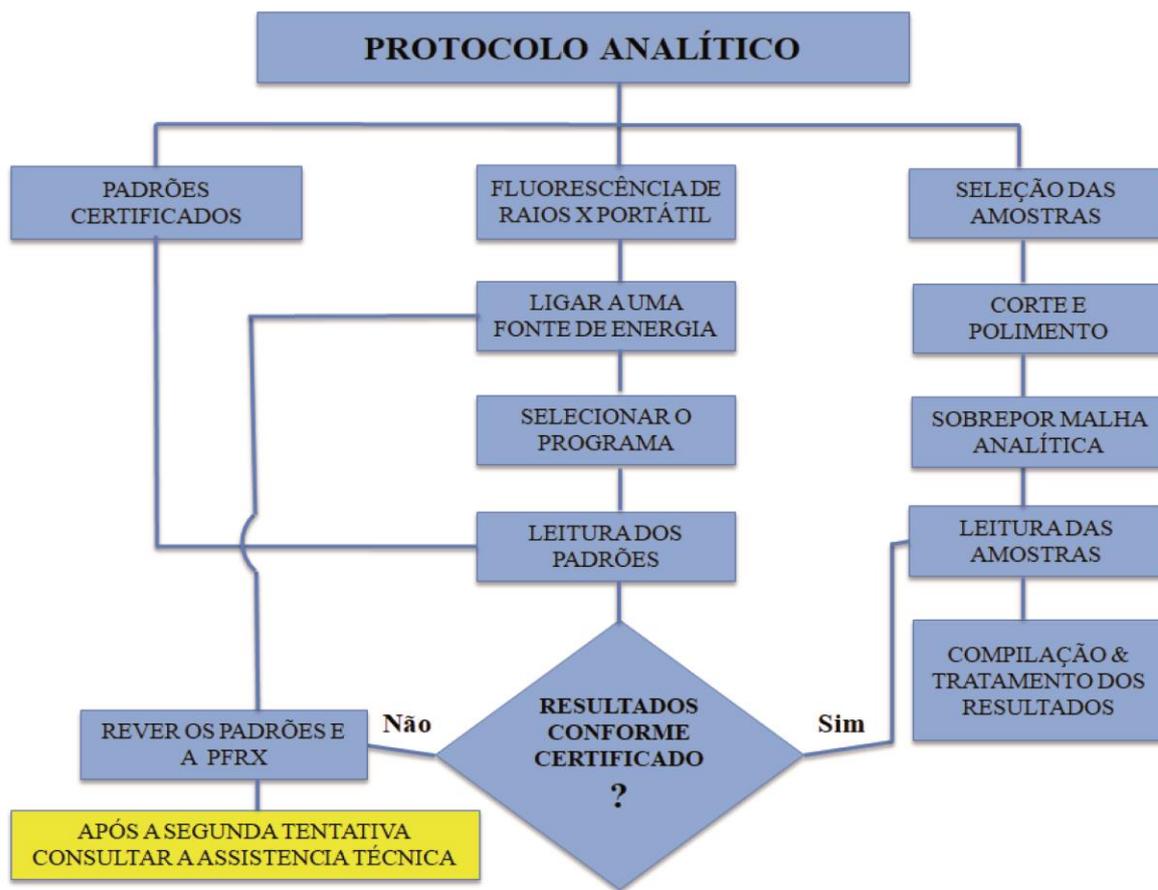


Figura 3.6. Protocolo analítico para análise por Fluorescência de Raios-X Portátil de amostras de meteoritos de ferro.

Validação da Metodologia

O bom desempenho de qualquer técnica analítica depende crucialmente de dois parâmetros: (i) a qualidade das medidas instrumentais e, (ii) a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no seu processamento. Uma forma de assegurar a aplicabilidade e o alcance de um método durante as operações de rotina de um laboratório é estabelecendo os limites destes parâmetros por meio da estimativa das figuras de mérito, em uma etapa conhecida como “validação”.

As figuras de mérito são, portanto, os indicadores quantitativos do escopo e do bom desempenho das técnicas, e são descritas na literatura especializada como (Ribeiro *et al*, 2008):

- (i) seletividade,
- (ii) ajuste da curva analítica e determinação da sua faixa de linearidade,
- (iii) sensibilidade do método, a qual é representada pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ),
- (iv) precisão / exatidão e,
- (v) robustez.

Para garantir que o método aqui proposto atenda às exigências das aplicações analíticas em meteorítica foi estabelecido um processo de validação que considerou as características de desempenho da PFRX (**Tabela 3.2**) em uso e o estudo interlaboratorial, utilizado para verificar como o método em desenvolvimento se comporta para uma determinada matriz – no caso os meteoritos de ferro – analisados em outros laboratórios com equipamentos e metodologias analíticas distintas, mas que apresentem uma correspondência aceitável na reprodutibilidade e na incerteza dos resultados produzidos. Para reforçar esse processo de validação, foi utilizada a amostra do meteorito Bendegó como referência, pois este é o mais conhecido e estudado dos meteoritos da coleção brasileira (Carvalho & Zucolotto 2010, Carvalho *et al.* 2011), e também a amostra de maior massa para análise.

RESULTADOS ANALÍTICOS

O meteorito do Bendegó (**Figura 3.3A**) foi achado em 1784 próximo ao riacho do Bendegó, na região onde hoje se situam os municípios de Monte Santo e Uauá, interior da Bahia. É o maior meteorito já encontrado em solo brasileiro, cuja massa foi calculada em 5360 kg, e suas dimensões são de 2,15 x 1,50 x 0,66 metros. Possui coloração exterior ocre; forma irregular; apresenta em sua superfície numerosas cavidades circulares ou elipsóides, de dimensões e profundidades variáveis, algumas com até 10cm de diâmetro, atribuídas a perdas do mineral troilita -FeS, (Carvalho *et al.*, 2011). É constituído basicamente de ferro (92,70%)

e níquel (6,52%) (Scott, 1977), contendo ainda traços menores de outros elementos químicos. Sua mineralogia principal inclui ex-solução em lamelas dos minerais kamacita e taenita – as ligas metálicas de Fe-Ni – e nódulos de troilita. Possui ainda como minerais acessórios os polimorfos schreibersita e rabdita $[P(Fe,Ni)_3]$, encontradas comumente associadas com coenita $[C(Fe,Ni,Co)_3]$ e cromita ($FeCr_2O_4$). O Bendegó foi inicialmente classificado no grupo dos meteoritos férreos. No ano de 1864 foi sua classe estrutural foi definida como octaedrito grosso e, análises químicas por INAA (Scott, 1977) permitiram detalhar sua composição através de correlações entre o teor de níquel e alguns elementos menores e traços, classificá-lo como um dos poucos meteoritos do grupo IC. Carvalho e colaboradores (2011) reavaliaram este espécime, aplicando análises por ICP-MS que confirmaram os conteúdos elementares já definidos.

O meteorito Vitória da Conquista foi encontrado em 2007 entre amostras da coleção de minerais do laboratório de geologia da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), localizada no município de Vitoria da Conquista, interior da Bahia. Possui uma massa de 10,5 kg e medindo 25x14x13cm. No processo de classificação e registro da amostra (Weisberg *et al.* 2009, Carvalho & Zucolotto 2010) são apresentadas análises preliminares por INAA (**Tabela 3.3**), realizadas pelo Dr. Wasson, Universidade da Califórnia, permitindo classificá-lo como um octaedrito fino pertencente ao grupo IVA. Este meteorito contém lamelas do mineral kamacita, plessita, além de mineralogia acessória que inclui schreibersita, um fosfeto de ferro e níquel $[P(Fe,Ni)_3]$.

O meteorito Palmas de Monte Alto foi achado pelo lavrador Francisco da Cruz no topo da Serra de Monte Alto antes de 1955, no município de Palmas de Monte Alto, interior da Bahia. Trata-se de uma massa de 97kg, com formato irregular, medindo 49,5 cm de comprimento por 17,8 cm de altura. É composto de ligas de ferro e níquel na forma dos minerais básicos kamacita e taenita e por fases acessórias que incluem cromita, minerais

sulfetados e fosfatados e elementos nativos como Co e Cu. Possui uma crosta de fusão de cor marrom com sinais de intensa oxidação. O meteorito exhibe numerosos regmalitos arredondados ou alongados, cujas dimensões variam de 20 a 100 mm de diâmetro. É classificado como um octaedrito médio, pertencente ao grupo IIIAB (Carvalho *et al.* 2018). Análises preliminares por INAA, realizadas pelo Dr. Wasson, Universidade da Califórnia, foram apresentadas quando do seu registro pela *Meteoritical Society* (Weisberg *et al.* 2009)

O meteorito Patos de Minas I (hexaedrito) foi achado em 1925 próximo ao córrego Areado, município de Patos de Minas, interior de Minas Gerais. Possui um formato alongado, que lembra o formato da cabeça de um pato muito grande. Sua massa original era de 32 kg e as dimensões de aproximadamente 21 x 12 cm. Possui na superfície várias depressões rasas medindo de 2-4 cm de diâmetro. É um meteorito férreo que apresenta nódulos angulares e arredondados de Cr-troilita (1-10 mm) e daubreelita, pequenas lentes de kamacita-coenita, além dos minerais acessórios schreibersita, cromita e rabdita, inclusões esféricas de silicatos ricos em Nb. Também foi relatada a presença de grafita, mas não foi confirmada em análises posteriores. O meteorito Patos de Minas foi classificado como hexaedrito pertencente ao grupo IIA (Guimarães 1958, Buchwald 1975) e como IIAB por Grady (2000). As análises químicas preliminares apresentadas quando do seu registro foram realizadas por Guimarães (1958). Recentemente foi objeto de estudos composicionais mineraloquímicos por Varela *et al.* (2009, 2015).

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os resultados analíticos destes meteoritos, obtidos através de outras metodologias realizados por diversos autores em períodos distintos e os resultados obtidos com a PFRX neste estudo, foram agrupados visando à comparação dos resultados e a avaliação do desempenho analítico desta nova metodologia, bem como investigar a capacidade do S1

TITAN em detectar os elementos menores e traços presentes em meteoritos de ferro. Estes resultados estão agrupados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3. Análises geoquímicas comparativas para os meteoritos de ferro analisados por PXRf neste estudo e por metodologias apresentadas na literatura.

Meteorito	Bendegó				Vitoria da Conquista		Palmas de Monte Alto		Patos de Minas		
Classe Química	IC										
Classe Estrutural	Octaedrito Grosso										
Referência	Scott, 1977	Carvalho et al., 2011		Este Trabalho	Weisberg et al., 2009; Carvalho & Zucolotto,	Este Trabalho	Weisberg et al., 2009; Carvalho & Zucolotto, 2010	Este Trabalho	Guimarães, 1958	Varola et al., 2015	Este Trabalho
Método Analítico	INAA	INAA	ICP-MS	PFRX	INAA	PFRX	INAA	PFRX		EPMA	PFRX
Dimensões	15x cm								Metal		
n#	#31				#28		#7		#25		#29
Fe (%)	92,7			92,25		89,06		85,49	94,7	91,8	92,56
Ni (%)	6,39	6,14	6,85	6,31	9,4	9,14	9,4	9,25	5,29	5,19	6,09
S (%)		0,05		1,30		0,18			0,08		0,04
Sub-TOTAL	99,09	6,19	6,85	99,86	9,40	98,38	9,40	94,74	100,07	96,99	98,69
Co (%)	0,47	0,45	0,51	0,46	0,41	0,53	0,54	0,62	0,07	0,59	0,62
P (%)				0,32		0,13		4,34	0,06	0,11	0,63
Cr (%)				0,18		0,21					
Si (%)				0,18		1,01		0,18	0,06		0,12
TOTAL	99,56	6,64	7,36	101,00	9,81	100,26	9,94	99,88	100,26	97,69	100,06
Al (ppm)				153		126		100			100
As (ppm)	6,0	5,3				13		16			
Au (ppm)		0,693	0,8			2,37		1,7			
Cu (ppm)		157	144	467							150
Ga (ppm)	54	56	54,7			2,4		22			
Ge (ppm)	234		235								
Ir (ppm)		0,171	0,22			0,84		0,7			
Mo (ppm)		<14	7								100
Re (ppm)		<0,03	0,01								
Ru (ppm)		7,6	9,3								
Rh (ppm)		1,85	2,17								
Pd (ppm)		2,06	2,87								
Pt (ppm)		11	12,6								
Sb (ppm)		<0,3	0,08								
Sn (ppm)			0,53	118		100		100			100
Ti (ppm)				221		228		150			200
W (ppm)	2	7,2	2,31	596		1019		967			624

A PFRX utilizada neste estudo assim como todos os equipamentos analíticos, contém restrições analíticas e requer cuidados no seu manuseio, pois, neste caso, envolve uma fonte de radiação. Diante disso foram tomadas todas as precauções necessárias para tornar o estudo mais seguro. A grande vantagem desta técnica é o fato de ser um método não destrutivo. Contudo, isto gera uma desvantagem. Como não exige a redução granulométrica da amostra, não se obtêm uma boa homogeneidade e outros critérios precisam ser adotados visando a representatividade analítica.

Neste trabalho propõe-se o tratamento estatístico, com várias análises sequenciais em toda a área disponível de amostra para garantir a homogeneidade e representatividade analítica. Em outras técnicas o alto custo analítico inviabilizaria a adoção desta metodologia. Contudo, a PFRX TITAN S1 – como a maioria das PFRX disponíveis no mercado – utiliza uma fonte de energia elétrica de rede ou bateria, onde o seu consumo é de apenas quatro (4) Watts, ou seja, é mais econômico que uma lâmpada moderna de LED (6 Watts). Diante do exposto, este equipamento pode operar por muitas horas por dia analisando várias amostras, mesmo aquelas que possuam pouca massa, com repetições diversas e consecutivas, sem elevar os custos analíticos.

Os resultados obtidos através da PFRX neste estudo demonstram ser possível obter análises precisas, estáveis, e exatas em amostras metálicas, as quais são certificadas pela análise da PAD01, o padrão de Cobre (**Figura 3.2B**). Os resultados obtidos neste padrão apresentam um desvio padrão de 0,0967 e coeficiente de variação $< 0.1\%$. Visando garantir a calibração do equipamento as leituras no padrão de cobre foram realizadas de forma aleatória e sistemática durante os quase 24 meses desta pesquisa. Estes resultados foram compilados na **Tabela 3.4**.

A geoquímica de elementos maiores em meteoritos de ferro é relativamente simples e uma das principais feições diagnósticas na sua identificação. Estas amostras geralmente

possuem de 70-98% de ferro em suas composições. O níquel também é um elemento maior importante variando em teor. A técnica de PFRX dosa com alta precisão e exatidão os dois elementos sendo altamente efetiva no seu diagnóstico quando outras técnicas analíticas mais especializadas – e que permitam analisar elementos traços diagnósticos e razões isotópicas de oxigênio nos óxidos, fosfatos e silicatos – não estão disponíveis. As análises devem contudo ser precedidas por um preparo básico da amostra que inclui o corte, polimento, ataque ácido e, quando possível, uma descrição petrográfica microscópica básica.

Tabela 3.4. Análise química e avaliação estatística (desvio padrão e coeficiente de variação) do padrão de cobre (PAD-01) analisados por PXRf neste estudo.

PAD01: Cu (99.47%)		PADRÃO DE COBRE - PAD01 (\bar{X} =99,47%, ICP-OES)					
Elementos	Média de 35 análises	ANÁLISE DO Cu					
		Cu (%)	X- \bar{X}	(X- \bar{X}) ²	$\Sigma/(n-1)$	s	CV=s*100/ \bar{X}
Cu	99.38	99.22	-0.16	0.0254			
Si	0.17	99.30	-0.08	0.0063			
Ag	0.05	99.46	0.08	0.0065			
Zn	0.03	99.42	0.04	0.0016			
Pb	0.03	99.47	0.09	0.0082			
Ni	0.14	99.27	-0.11	0.0120			
As	0.11	99.30	-0.08	0.0063			
Zr	0.02	99.38	0.00	0.0000			
S	0.01			
Ti	0.01	27	99.33	-0.05	0.0024		
Cr	0.03	28	99.33	-0.05	0.0024		
Sb		29	99.22	-0.16	0.0254		
Bi	0.02	30	99.49	0.11	0.0122		
Co	0.02	31	99.45	0.07	0.0050		
		32	99.49	0.11	0.0122		
		33	99.35	-0.03	0.0009		
		34	99.47	0.09	0.0082		
		35	99.50	0.12	0.0145		
Total	100.02	Média	99.38		0.1497	0.0094	0.0967
						0.0973	

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

As análises por PFRX realizadas neste trabalho (**Tabela 3.3**) permitiram dosar de nove a doze (9-12) elementos por meteorito, incluindo o ferro, que nos métodos clássicos adotados para análise de meteoritos férreos, por se tratar de elemento maior e predominante, não podia

ser dosado e era calculado por diferença, ou seja, havia uma menor precisão na determinação deste elemento.

Além disto, por não necessitar destruir a amostra e ser possível repetir o processo, a PFRX permitiu obter resultados mais precisos e acurados para elementos menores e traços, presentes nos diferentes minerais, ao possibilitar uma análise mais representativa do meteorito como um todo. Infelizmente, a PFRX, por dispor de um detector do tipo EDX, não permitiu a análise de Ga, Ge e Ir, não permite um diagnóstico mais preciso do agrupamento químico utilizando estes elementos. Isto pode ser superado nos anos futuros quando fluorescências portáteis com detectores de comprimento de onda ou de reflexão total estiverem disponíveis no mercado.

Elementos menores geralmente não analisados pelas técnicas convencionais, tais como o Co, S, Si, P, e Cr foram dosados. Estes elementos estão geralmente representados nos silicatos presentes nestes meteoritos de ferro e, por seus teores menos representativos, são omitidos nas técnicas clássicas de análises as quais, por se tratar de métodos destrutivos, não são capazes de detectar seus teores de forma significativa quando só está disponível uma quantidade ínfima de amostra para diluição, o que não garante a homogeneidade destes elementos menores. Co, P e S mais recentemente vêm sendo utilizado em diagramas binários diagnósticos dos agrupamentos (ex. Gemelli *et al.*, 2015, 2017). A PFRX possibilita o uso sistemático destes elementos na classificação e agrupamento de meteoritos nos próximos anos, fomentando uma melhor compreensão o comportamento, em especial, daqueles espécimes que hoje são ditos “não-agrupados” por não apresentarem um comportamento padrão nos critérios classificatórios convencionais.

Análises pontuais em fases minerais acessórias, mas de granulometria média a grossa, levaram a alguns pontos destoantes nas análises parciais. Estas análises representam a composição química do mineral e não da rocha como um todo. Contudo, aplicando-se o

tratamento estatístico ao cálculo das médias, elimina-se o efeito destas análises individuais no conjunto e sua presença demonstra a diversidade mineralógica da amostra, colaborando assim para um resultado global mais realístico para a amostra. O único problema com estas questões pontuais ocorreu na amostra de Palmas de Monte Alto (PMA) que, devido ao tamanho diminuto da amostra disponível no MGB e para este estudo, possibilitou a realização de apenas sete (7) pontos de análise, estatisticamente menos representativo do conjunto total. Contudo, o PMA é meteorito de grande tamanho e as negociações para analisá-lo na sua totalidade estão em progresso junto à Prefeitura de Palmas de Monte Alto, detentora da amostra principal. Com isto espera-se aprimorar a análise composicional de rocha total deste meteorito e descobrir a extensão da sua diversidade mineralógica.

A metodologia foi aplicada ao meteorito “Monzon” (**Tabela 3.3**) demonstrando-se a sua aplicabilidade no estudo de amostras desconhecidas e para a avaliação e associação de amostras de meteoritos a um mesmo evento de queda, como é o caso desta amostra que pode agora ser correlacionada ao evento Bendegó.

Metodologias similares de aplicação da fluorescência de Raios-X na meteorítica foram apresentadas por Zurfluh *et al.* (2011) e Gemelli *et al.* (2015, 2017). Comparando-se os resultados aqui obtidos aos destes estudos percebe-se que o aprimoramento do protocolo analítico com um tratamento estatístico mais representativo foi significativo para a melhoria dos resultados. Zurfluh *et al.* (2011) limitam a repetibilidade analítica a 3 medidas, o que consideramos estatisticamente inadequado, em especial face ao diâmetro do feixe e às variações mineralógicas presentes nas amostras de meteoritos, mesmo nos férreos que são mais homogêneos.

Comparando-se os instrumentos utilizados nos trabalhos anteriores ao equipamento S1 Titan da Bruker, testado neste trabalho, observa-se a vantagem do S1 Titan por ser equipado com SDD, resultando em análises mais precisas e de mais elementos, com menores limites de

detecção. Isto é função de sua maior resolução energética que produz uma melhor razão *pico-background*. Isto reduz o desvio padrão para a maioria dos elementos analisados. Associado ao tratamento estatístico este avanço tecnológico permitiu obter resultados mais precisos e exatos, que podem ser comparáveis aos obtidos com métodos clássicos destrutivos como o INAA e o ICP-MS.

É evidente, portanto o potencial e o impacto que o uso desta metodologia analítica simples e de baixo custo terá na pesquisa em meteorítica no Brasil e em outros países onde o acesso a laboratórios altamente especializados ainda é bastante limitado, os recursos para aquisição de amostras por pesquisadores são restritos, e a quantidade e tamanho das amostras disponíveis nas coleções é geralmente pequeno. Adicionalmente, o baixo custo analítico e a facilidade das análises viabilizarão o rearranjo das coleções de meteoritos em museus e universidades, melhorando e ampliando o tipo e qualidade das informações disponíveis nas fichas de exposição ao público, corroborando para a popularização da meteorítica. Outro benefício indiscutível será a facilidade de prover ao leigo uma análise simples e rápida em amostras desconhecidas que permitirá reconhecer e catalogar amostras de meteoritos perdidas, recuperando-as e assim ampliando a coleção brasileira.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Museu Geológico da Bahia – MGB, a oportunidade da execução desta pesquisa em suas dependências e a utilização do acervo de meteoritos. A aquisição do equipamento de Fluorescência de Raios-X portátil foi possível pelos aportes do projeto AstroMóvel financiado pela FAPESB (PES0062). Os autores agradecem ao CNPq (Projeto GeoLogar 1 e 2) e ao Serviço Geológico do Brasil pela preparação das amostras. Ao grupo Paranapanema, por ter cedido gentilmente os padrões certificados com os referidos laudos analíticos.

REFERÊNCIAS

- Bruker, 2014. S1 Titan Handheld XRF User Guide e Certificado de Aquisição GeoLogar/Fapesb/CNPq. Bruker. 25p.
- Buchner et al., 2012. Buddha from space – An ancient object of art made of a Chinga iron meteorite fragment, Buchner E., Schmieder M., Kurat G., Brandstaetter F., Kramar U., Ntaflos T. and Kroeichert J. *Meteoritics and Planetary Science*, 47:1491–1501.
- Buchwald, 1975. *Handbook of Iron Meteorites*. University of California Press, 3:965-966.
- Carvalho, W.P., Rios, D.C., Conceição, H., Zucolotto, M.E., D’Orazio, M., 2011. O Meteorito Bendegó: história, mineralogia e classificação química, M., *Revista Brasileira de Geociências*. 41(1): 141-156.
- Carvalho, W.P., Rios, D.C., Zucolotto, M.E., Conceição, H., Araújo, A.J.S., 2018. O Meteorito Palmas de Monte Alto: Aspectos Petrográficos e Mineraloquímicos. *Revista De Geociências da USP. Série Científica*. (submetido)
- Carvalho, W. P. & Zucolotto, M.E. 2010. Dois novos meteoritos baianos aumentam a coleção brasileira para 57 exemplares. *Anais do XI Encontro Nacional de Astronomia*. Maceió.
- Ferretti, M., 2009. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. *Revista CPC, São Paulo*, 7:74-98.
- Gemelli, M., D’Orazio, M., Folco, L., 2015. Chemical Analysis of Iron Meteorites Using a Hand-Held X-Ray Fluorescence Spectrometer. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 39(1):55-69.
- Gemelli. M., Di Rocco, T., Folco L., D’Orazio M., 2017. Parentage Identification of Differentiated Achondritic Meteorites by Handheld Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 41(4):613-632.
- Grady, M.M., 2000. *Catalogue of meteorites*, Cambridge: Cambridge University Press. 5th ed.

696 p.

- Guimarães, D., 1958. Meteorito do Córrego de Areado, Patos, Minas Gerais. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*. 7(2):.
- Haack, H., & McCoy, T.J., 2005. Iron and stony-iron meteorites, In: A.M. Davis (Ed.), *Treatise on Geochemistry. Meteorites, Comets and Planets*. Holland, H. D., Turekian, K.K. Elsevier, Oxford, U.K. 1: 325–345
- Hall, P. & Selinger, B., 1989. A statistical justification relating interlaboratory coefficients of variation with concentration levels. *Analytical Chemistry*. 61:1465-1466.
- Hutchison R., 2004. *Meteorites: a petrologic, chemical and isotopic synthesis*. Cambridge University Press. 506 p.
- Lima Jr, P., Silva, M.T.X., Silveira, F.L., Veit, E.A., 2013. Laboratório de mecânica subsídios para o ensino de física experimental. Porto Alegre- RGS. UFRGS, Instituto de Física. 1: 1-33.
- Moura, J.A.S. 2010. Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por Sputtering e aplicações do efeito Peltier. Programa de pós-graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Tese de Doutorado, 124p.
- Passos, E.A. 2011. *Métodos instrumentais de análise*. São Cristóvão, SE. Universidade Federal de Sergipe, CESAD, 289p.
- Reed, S.J.B., 1972. Determination of Ni, Ga, and Ge in iron meteorites by Xray fluorescence analysis. Australia National University, Canberra, Australia. *Journal of Meteoritics*. 7(3): 257–262.
- Ribeiro, F.A.L., Ferreira, M.M.C., Morano, S.C., Silva, L. R., Schneider, R. P., 2008. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

- Scott, E.R.D., 1977. Composition, Mineralogy and Origin of Group IC Iron Meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 273-284.
- Strüder, N. Meidinger, D. Stoter, J. Kemmer, P. Lechner, P. Leutenegger, H. Soltau, F. Eggert, M. Rohde, T. Schülein, 1999. High-Resolution X-ray Spectroscopy Close to Room Temperature. *L. Microscopy and Microanalysis*. 4:622-631.
- Varela, M. E., Zinner, E., Zucolotto, M.E., Kurat, G., 2009. SIMS Study of an unknown silicate phase from the Patos de Minas IIA Iron. 72nd Annual Meteoritical Society Meeting. p.5092.
- Varela, P., Sylvester, K., Souders, M., Saavedra, Zucolotto, M.E., 2015. Patos de Minas: a Compositional Study of Sulfides, Schreibersite and Cohenite. 46th Lunar and Planetary Science Conference.
- Weisberg. M.K., Smith, C., Benedix, G., Herd, C.K., Righter, K., Haack, H., Yamaguchi, A., Aoudjehane, H.C., Grossman, J.N., 2009. *The Meteoritical Bulletin*, No. 96, September 2009, *Meteoritics & Planetary Science*. 44(9): 1355–1397.
- Zurfluh F.J., Hofmann B.A., Gnos E., Eggenberger U., 2011. Evaluation of the utility of handheld XRF in meteoritics. *X-Ray Spectrometry*, 40: 449–463.

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos através do método utilizado para análise em metais (Ligas Metálicas TITAN LE) na PFRX modelo S1 TITAN utilizados neste estudo são visualizados em 30 (trinta) segundos, e é expresso em percentual m/m, conforme a **Figura 4.1**.



The screenshot shows a handheld device screen with the following data:

El	Min	%	Max	+/- [*2]
Fe		89.20		0.25
Ni		9.57		0.12
P		0.59		0.02
Co		0.57		0.05
W		0.05		0.05
Al		0.01		0.00

Additional screen details: 'Not in Library', '269 Match 0.0 01-01 01:06', 'Time 30.0', and buttons for '<', '>', 'Use in Average', 'Averaging', and 'Calculate Average'.

Figura 4.1- resultado analítico obtido com a PFRX S1 TITAN da BRUKER.

Este procedimento parece ser muito simples e rápido, mas não é possível ter certeza se o instrumento está emitindo o resultado corresponde aos valores reais e mais próximos possíveis da exatidão, sem efetuar as etapas básicas de uma rotina analítica, por exemplo:

- 1- Verificar se o método utilizado é adequado para este tipo de amostra.

- 2- Avaliar se o método utilizado está calibrado ou é necessário criar uma curva de calibração.
- 3- Utilizar amostras padrões de acordo com o material sob análise.
- 4- Estabelecer os limites de confiança dos resultados obtidos.
- 5- Calcular os erros inerentes das análises realizadas (desvio padrão, coeficiente de variação, média), comparando com os valores dos padrões utilizados.
- 6- Definir qual a margem de erros que se pretende trabalhar e o tipo de análise esperada, se qualitativa ou quantitativa.

Além da realização destes requisitos, que permitem a utilização do método com uma margem de confiança nos resultados obtidos, é fundamental pôr em prática os critérios de segurança, sempre visando a redução dos riscos à saúde dos seus usuários, e o uso correto das técnicas analíticas utilizadas, tanto na preparação da amostra (corte e polimento), quanto no manuseio durante a execução dos ensaios.

O uso desta metodologia na meteorítica vem se destacando nessa última década, alguns trabalhos como Zurfluh et al., (2011), que apresentou uma avaliação da utilidade da fluorescência de Raios-X portátil modelo NITON XL3t-600 fabricada pela Thermo Fischer em amostras de meteoritos rochosos. Este grupo de estudiosos identificou as dificuldades e limitações da técnica e propuseram a criação de padrões para corrigir os desvios analíticos. Outro trabalho de destaque foi o de Gemelli et al., (2015), que também avaliaram a performance de um outro modelo de PFRX da NITON, o XL3t Gold D+, e apresentaram uma metodologia analítica para aplicar esta análise a meteoritos de ferro, motivados pelas várias aplicações do equipamento na metalurgia. Estes autores utilizaram materiais de referência certificados para verificar a precisão e exatidão do instrumento, corrigiram as curvas de calibração instaladas pelo fabricante e conseguiram resultados satisfatórios, principalmente com elementos (Fe, Ni, Co, P e S), propondo uma classificação química de meteoritos de ferro,

utilizando os diagramas dos elementos níquel versus cobalto (Ni x Co - % m/m).

Este trabalho também traz uma avaliação da PFRX (TITAN S1- BRUKER) e propõe a aplicação de um protocolo analítico em meteoritos de ferro.

As amostras selecionadas para este estudo foram os meteoritos férreos Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto e Patos de Minas (**Figura 3.3**), além do meteorito Monzon – da coleção Wilton Carvalho. Estes meteoritos férreos são considerados uma espécie de liga metálica, mas eles trazem no seu conteúdo minerais e elementos químicos, que lhe conferem uma classificação específica.

A presença de nódulos de sulfetos e fosfetos, às vezes, conferem à amostra um caráter heterogêneo, interferindo no resultado parcial da análise, pois a PFRX possui uma área de leitura muito pequena, praticamente atuando como uma análise pontual, logo esta metodologia poderia levar a interpretações precipitadas e por conseguinte ela seria considerada como inadequada ou impropria.

A solução deste problema veio com o uso de dois princípios:

- i) O método de amostragem utilizado na química clássica, ou seja, quando se dispõe de muitas amostras de uma mesma área que se pretende determinar seu back ground e não existem recursos para efetuar as análises em todas as amostras, é necessário realizar o processo de homogeneização e quarteamento para reduzir a quantidade de amostra permitindo a análise em uma pequena porção, mas que represente o todo;
- ii) A definição da quantidade de dados necessário para se obter um resultado confiável veio com o auxílio da estatística de processo, também citada no capítulo 3 desta dissertação, que estabelece como limite de confiança num processo de amostragem estatística, o mínimo de trinta dados.

Desta maneira foi possível utilizar a PFRX analisando a mesma amostra muitas vezes,

para que a quantidade de leituras de uma mesma amostra se comportasse como um processo de homogeneização, isto é viável, pois os custos analíticos da PFRX são extremamente baixos.

A contribuição desta ferramenta foi de fundamental importância na análise dos resultados obtidos e na determinação dos erros envolvidos nas medições, assim foi possível verificar a calibração do método para metais, primeiro nos padrões que foram cedidos pelo grupo Paranapanema e com laudos analíticos por WD-FRX e ICP-OS (também mencionados no capítulo 3), e posteriormente nos meteoritos comparando os resultados obtidos por outros autores, que utilizaram o INAA e ICP-MS conforme **Tabela 3.2**.

Para reduzir as possíveis fontes de erro por oscilação das mãos durante o manuseio do instrumento, foi utilizado o suporte de mesa, e pensando na segurança do usuário foi acoplado a este suporte a tampa de proteção da radiação. E com o objetivo da redução do erro por indução (influência do observador), foi criada uma malha analítica de caráter sistemático (**Figura 3.5**).

O próximo passo foi para verificar se o alinhamento do feixe estava coerente com as marcações presentes na base do equipamento e perto da janela de leitura como mostrada na **Figura 3.1B**. Para isso foram estabelecidas as coordenadas x, y na área da base do PFRX e nas amostras. Além disso foram feitas várias leituras consecutivas, sem intervalo de tempo, para verificar possíveis oscilações de energia (elétrica) ou aquecimento em decorrência do uso contínuo do equipamento. Neste sentido não foram observadas variações no decorrer das leituras.

Os resultados das análises do Padrão: PAD01 (cobre) obtidos neste estudo foram plotados em planilhas eletrônicas (EXCEL). Como estas planilhas ficaram com dimensões, que extrapolam a página, elas foram compactadas para melhorar a visualização, conforme a **Tabela 4.1** abaixo.

Tabela 4.1. Média dos resultados analíticos do Padrão PAD 01, obtidos com a PFRX.

PAD01: Cu (99,47%)		PADRÃO: PAD01 Cu (99,47 %)					
Elementos	Média de 35 análises	Cu (%)	$x - \bar{X}$	$(x - \bar{X})^2$	$\Sigma/(n-1)$	s	CV=s*100/ \bar{X}
Cu	99,38	99,22	-0,16	0,0254			
Si	0,17	99,30	-0,08	0,0063			
Ag	0,05	99,46	0,08	0,0065			
Zn	0,03	99,42	0,04	0,0016			
Pb	0,03	99,47	0,09	0,0082			
Ni	0,14	99,27	-0,11	0,0120			
As	0,11	99,30	-0,08	0,0063			
Zr	0,02	99,38	0,00	0,0000			
S	0,01	99,33	-0,05	0,0024			
Ti	0,01	99,33	-0,05	0,0024			
Cr	0,03	99,22	-0,16	0,0254			
Sb		99,49	0,11	0,0122			
Bi	0,02	99,45	0,07	0,0050			
Co	0,02	99,49	0,11	0,0122			
Total	100,02	99,35	-0,03	0,0009			
		99,47	0,09	0,0082			
		99,50	0,12	0,0145			
		Média	99,38	0,1497	0,00936	0,0967	0,0973

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Estas tabelas (resumo das análises do padrão e o estudo estatístico) mostram a exatidão e a precisão dos resultados obtidos quando comparado com o valor de referência do padrão (99,47%) e através da PFRX deste estudo (99,38%), assim como o desvio padrão (s=0,0967) e o coeficiente de variação (0,0973%), calculados neste método. Quando verificamos o erro relativo ($x - \bar{X}$) encontramos um valor de - 0,09 e o erro absoluto [$(x - \bar{X}) / \bar{X} * 100$] com valor de 0,0905, ou seja, o erro absoluto é menor que 0,1%. E finalmente foram realizadas algumas tentativas para reduzir as interferências ou descobrir novos fatores que causassem dúvidas nesta metodologia, foram feitas leituras no padrão PAD01 aleatoriamente e ao longo dos quase 24 meses de pesquisa, mas os resultados obtidos não apresentaram alterações significativas. De posse desses parâmetros, é verdadeiro afirmar que o método utilizando a PFRX atende as exigências analíticas, portanto o software do padrão de metais esta condizente com seus resultados.

Da mesma maneira, os resultados das análises dos meteoritos obtidos neste estudo foram plotados em planilhas eletrônicas (EXCEL) e avaliados à luz da estatística visando encontrar dados que corroborem no processo preliminar de validação deste protocolo analítico.

A amostra do meteorito Bendegó foi utilizada como referência por apresentar uma quantidade maior de pesquisas e publicações, como por exemplo os trabalhos de Wilton Carvalho, citado várias vezes nesta dissertação e também por possuir a maior massa entre os meteoritos pesquisados neste estudo, além de apresentar uma superfície polida, que expõe os minerais de sulfetos, a exemplo da Troilita com tamanho centimétrico e os Fosfetos de tamanho milimétrico.

Estes minerais foram os causadores da heterogeneidade nas amostras, gerando a necessidade de múltiplas leituras. Como estas planilhas ficaram com dimensões, que extrapolam a página, elas foram compactadas para melhorar a visualização, conforme a **Tabela 4.2** a seguir.

Tabela 4.2. Média dos resultados analíticos dos meteoritos de ferro, obtidos com a PFRX.

METEORITO: BENDEGÓ		METEORITO: Vitória da Conquista		METEORITO: PALMAS DE MONTE ALTO		METEORITO: PATOS DE MINAS		METEORITO: MONZON	
Amostra / Elemento	Média de 31 análises	Amostra / Elemento	Média de 28 análises	Amostra / Elemento	Média de 7 análises	Amostra / Elemento	Média de 29 análises	Amostra / Elemento	Média de 21 análises
Fe	92.25	Fe	89.06	Fe	82.81	Fe	92.56	Fe	92.29
Ni	6.31	Ni	9.14	Ni	8.94	Ni	6.09	Ni	6.40
Co	0.46	Co	0.53	Co	0.71	Co	0.62	Co	0.51
P	0.32	P	0.13	P	7.21	W	0.06	P	0.44
Si	0.18	W	0.10	Si	0.21	P	0.63	Si	0.37
Al	0.02	Al	0.01	Al	0.01	Sn	0.01	Al	0.02
Sn	0.01	Si	1.01	Ti	0.02	Al	0.01	Sn	0.01
S	1.30	Ti	0.02	W	0.09	Ti	0.02	Pb	0.03
Cr	0.18	Cr	0.21	Sn	0.01	Cu	0.02	Cr	0.04
Ti	0.02	S	0.18			Si	0.12	Ti	0.03
W	0.06	Sn	0.01			Mo	0.01	W	0.08
Cu	0.05					S	0.04	Cu	0.03
Total	101.16	Total	99.99	Total	100.01	Total	100.19	Total	100.24

Estes resultados foram inseridos na **tabela 3.2**, para comparação com outros resultados gerados por metodologias e autores diversos, que resultaram nas seguintes observações:

- i. Os resultados dos elementos maiores principalmente ferro (Fe) e Níquel (Ni) são completamente coerentes com os resultados obtidos por INAA,
- ii. A PFRX consegue detectar (P, Cr, S e Si), mas os outros não,
- iii. A PFRX consegue resultados em tempos extremamente baixo, com um custo operacional mínimo,
- iv. A PFRX possui uma sensibilidade excelente, pois detectou concentrações mais altas de S e P, justamente nas leituras sobre as Troilitas e os Fosfetos,
- v. A PFRX emite resultados numa faixa de concentração de 0.01% até 100.00%,
- vi. Existem limitações no método que impedem a detecção do germânio (Ge),
- vii. A sensibilidade da PFRX é limitada à 100ppm (0.01%),
- viii. É preciso estudar o comportamento da PFRX utilizando padrões de ligas metálicas confrontando os novos resultados.

A proposta de uma metodologia nova causa indagações e interrogações, mas é prudente lembrar que não existe instrumentação analítica que resolva todas as questões utilizando apenas um único método. A PFRX se comportou como um instrumento analítico eficaz e confiável, necessitando apenas de alguns ajustes, mas para tais procedimentos se faz imprescindível o envolvimento do corpo técnico do fabricante, ou seja, uma parceria com a BRUKER.

REFERÊNCIAS

- Gemelli, M., D’Orazio, M., Folco, L., 2015. Chemical Analysis of Iron Meteorites Using a Hand-Held X-Ray Fluorescence Spectrometer. Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via S. Maria 53, I-56126, Pisa, Italy. 39(1): 55-69.
- Zurfluh F.J., Hofmann B.A., Gnos E. and Eggenberger U., 2011. Evaluation of the utility of handheld XRF in meteoritics. X-Ray Spectrometry, 40: 449–463.

APÊNDICE A

JUSTIFICATIVA DA PARTICIPAÇÃO DOS CO-AUTORES

Para a elaboração do artigo que compõe esta dissertação foi necessário obter apoio analítico, de infra-estrutura. Neste sentido foi essencial a participação dos coautores. A participação de cada um está relacionada abaixo:

Acácio José Silva Araújo é o mestrando, primeiro autor, e foi responsável pela execução da pesquisa, obtenção dos dados analíticos, processamento das informações e conclusões aqui apresentadas.

Débora Correia Rios orientou os trabalhos da dissertação, coordenou os projetos que resultaram na aquisição da PFRX e nos convênios de cooperação com o Museu Geológico da Bahia, auxiliou na redação e participou das discussões dos resultados;

Wilton Pinto de Carvalho, especialista em meteorítica, cedeu as amostras e participou das discussões, em especial sobre o comportamento destas amostras extraterrestres;

Cristine de Almeida Pereira, estudante de iniciação científica no projeto, acompanhou e auxiliou na preparação das amostras e etapas analíticas.

ANEXO A

REGRAS DE FORMATAÇÃO DA REVISTA

Esta dissertação de mestrado, de autoria de Acácio José Silva de Araújo, opta pelo formato artigo, conforme prevêm as normas do Programa de Pós-Graduação em Geologia para alunos ingressos a partir do semestre 2015.2.

Após a defesa e inclusão dos comentários e observação dos membros da banca, o artigo estará sendo submetido à revista “Anuário do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro”.

As regras de formatação desta revista, conforme publicadas no seu site em Dezembro de 2017, constam deste anexo.

Normas para Publicação

1. O Anuário do Instituto de Geociências é uma publicação oficial da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Geociências, destinando-se à divulgação da produção científica de interesse amplo, caráter original e inédito, relacionada com as Geociências. Ao submeter um artigo, o autor(es) do mesmo está realizando de maneira automática a transferência de direitos autorais ao Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ.

Não há o pagamento de taxas para a submissão ou para a publicação de artigos no Anuário do Instituto de Geociências.

2. O Anuário do Instituto de Geociências publica Artigos e Comunicações, no âmbito das Geociências.

3. Os textos podem ser redigidos em português, francês, espanhol ou inglês em papel A4.

4. Artigos - podem conter até 15 páginas digitadas em espaço duplo, incluindo ilustrações e referências bibliográficas. Textos maiores poderão ser publicados mediante pagamento dos custos de produção.

5. Comunicações - podem conter até 5 páginas digitadas em espaço duplo, incluindo ilustrações e referências. Destinam-se a divulgar resumos de importantes descobertas recentes.

Preparação Para Encaminhamento**a) Textos****6. Artigos e Comunicações**

Uma primeira folha com o título, número de figuras e o índice.

Da segunda folha em diante, em sequência, o título, nome completo do(s) autor (es), endereço (caixa postal, logradouro, e-mail, CEP, cidade e Estado), Resumo, Abstract, texto completo, Inserir textos explicativos das ilustrações no corpo do texto, na posição aproximada onde deverão aparecer.

Hierarquizar os títulos e subtítulos em 1, 1.1, 2, 2.1, 2.2 etc.

O Resumo e Abstract devem ter até 25 linhas em Artigos (para textos redigidos em inglês) e até 10 linhas em Comunicações, e serem seguidos de palavras-chave e Keywords, respectivamente. Artigos em português, espanhol ou francês deverão ter o título vertido para a língua inglesa, colocado após a palavra Abstract. Editar o texto e tabelas em Word for Windows, fonte Times New Roman, tamanho 12. As linhas de texto alinhadas à esquerda e em espaço duplo. Todas as margens devem ter 2,5 cm. Digitar as tabelas no modo TABELA. Não remeter CDs e originais.

Envie arquivo digital “.doc” para o endereço eletrônico:

ismar@geologia.ufrj.br

b) Ilustrações

7. As ilustrações gráficas, fotográficas e fotomicrográficas serão numeradas sequencialmente, na ordem de sua citação no texto, e consideradas, mesmo pranchas, indiscriminadamente como Figuras.

Não serão aceitos encartes. Todas as ilustrações deverão ser preparadas de forma digitalizada em formato .jpeg com resolução de 300dpi.

8. Legendas e símbolos das ilustrações devem ter dimensões adequadas para permitir legibilidade em eventuais reduções. Explicar todos os símbolos. Colocar escalas gráficas dentro da área das ilustrações. As figuras devem ser preparadas de modo a otimizar o espaço disponível.

c) Referências

69

9. Citações no corpo do texto, seguir os formatos do seguinte exemplo: Lima (1999), Lima & Silva (1992 a, b), e para três autores ou mais, Lima *et al.* (2002).

10. Ao final do texto, ordenar as referências na ordem alfabética do sobrenome do primeiro autor, empregando os seguintes formatos:

Artigos de Periódicos:

Pereira, R.; Guimarães Jr., J.A. & Silva Jr., G.C. 2002. Avaliação do Impacto da Captação de Água na Lagoa do Bomfim, RN - Brasil. *Revista Águas Subterrâneas*, 16 (1): 61 - 68.

Souza, M.L. 1997. Algumas Notas Sobre a Importância do Espaço para o Desenvolvimento Social. *Território*, 3: 13-35.

Artigos de Publicações Seriadas:

Vicalvi, M.A.; Kotzian, S.C.B. & Forti-Esteves, I.R. 1977. A Ocorrência de Microfauna Estuarina no Quaternário da Plataforma Continental de São Paulo. *In: Evolução Sedimentar Holocênica da Plataforma Continental e do Talude do Sul do Brasil*, Rio de Janeiro, CENPES/DINTEP, p. 77 - 97. (Série Projeto REMAC 2).

Dissertações e Teses

Caita, M.B.F. 2000. *Angola: Estado-Nação, Movimentos Sociais e Disputas Territoriais. O Caso da Província de Ngagela*. Programa de Pós-graduação em Geografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 67p.

Artigos Publicados em Eventos

Dias-Brito, D. 1992. Ocorrências de Calcisferas em Depósitos carbonáticos do Atlântico Sul: Impacto na Configuração Paleoceano-gráfica do Tétis Cretácico. *In: SIMPÓSIO SOBRE AS BACIAS CRETÁICAS BRASILEIRAS*, 2, Rio Claro, 1992. *Resumos expandidos*, Rio Claro, UNESP, p. 30-34.

Livros:

Becker, B. & Egler, C. 1993. *Brasil: Uma Nova Potência Regional na Economia-Mundo*. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil. 267 p.

Capítulos de Livros:

Wanderley, M. D. 2004. Nanofósseis Calcários. *In: CARVALHO, I. S. (ed.). Paleontologia*. Editora Interciência, p. 285-296.

Análise Pelo Corpo Consultivo

11. Artigos e Comunicações serão submetidos à análise crítica de pelo menos dois consultores ad hoc e/ou analisados pelo Editor ou Conselho Editorial. Textos não aceitos para publicação serão devolvidos ao autor principal.

Procedimentos Após Análise

12. Artigos e Comunicações serão encaminhados para revisão pelo(s) autor(es), acompanhados de uma lista de recomendações editoriais. Após a realização de todas as correções indicadas deverão ser encaminhados os arquivos digitais referentes ao texto e imagens (formato .jpeg, bem como cópia impressa em papel A4).

Provas e Separatas

13. Provas dos Artigos e Comunicações, serão remetidas aos autores (arquivo no formato PDF) para correção antes da impressão. Alterações necessárias deverão ser encaminhadas manuscritas na prova do arquivo PDF.

14. Separatas serão fornecidas mediante o pagamento dos custos de impressão.

Copyright e Autorizações

15. Não há restrição para o(s) autor(es) em manterem o direito de copyright de seus artigos, bem como podem manter os direitos de publicação sem restrições, desde que solicitado quando da submissão do manuscrito

ANEXO B

ARTIGO EM CO-AUTORIA

Durante o desenvolvimento desta dissertação, o discente participou como co-autor nos trabalhos que levaram à submissão de artigo científico sobre o Meteorito de Ferro Palmas de Monte Alto, o qual também foi objeto dos estudos desta dissertação.

O artigo traz detalhes sobre aspectos petrográficos e mineraloquímicos referentes a este meteorito.

A folha de rosto desta publicação compõe este Anexo.

O Meteorito Palmas de Monte Alto: Aspectos Petrográficos e Mineraloquímicos

The Palmas de Monte Alto Meteorite: Mineral chemistry and petrographic features

O Meteorito Palmas de Monte Alto

Wilton Pinto de Carvalho^{1,2}, Débora Correia Rios^{1,2}, Maria Elizabeth Zucolotto^{2,3}, Herbet Conceição^{1,2,4}, Acácio José Silva de Araújo^{1,2}, Amanda Araújo Tosi⁵

¹ Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia (PPGEO-UFBA) (doutor.wilton@gmail.com, ajs.araujo@hotmail.com).

² Grupo de Pesquisa Laboratório de Petrologia Aplicada à Pesquisa Mineral (GPA) (dcrios@ufba.br).

³ Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro (MN-UFRJ) (zucolotto@globocom).

⁴ Programa de Pós-Graduação em Geociências e Análise de Bacias da Universidade Federal de Sergipe (PGAB-UFS) (herbet@pq.cnpq.br).

⁵ Labsonda do Instituto de Geociências da UFRJ (amandatosi@hotmail.com).

Dados do autor principal: Rua Lafayette Velloso – Condomínio Jardim Gantois, Qd.D, Casa 3. Jaguaribe. Salvador, Bahia. 41613-076.

Fone: (71) 98894-8744

Nº de palavras: 7.916

Total de figuras: 08

Total de tabelas: 05

RESUMO

Diversos parâmetros têm sido utilizados para classificação dos meteoritos de ferro, principalmente a mineralogia e as propriedades químicas e estruturais. Este artigo apresenta esta sequência de parâmetros classificatórios, ampliando e detalhando os dados disponíveis sobre o meteorito Palmas de Monte Alto, um siderito achado no topo da serra de Monte Alto antes de 1955, e que hoje representa um dos seis espécimes que compõem a coleção de meteoritos do estado da Bahia. Ele é constituído por uma única massa de 97 kg que apresenta alto estágio de oxidação externa e em locais onde a crosta foi removida. Sua mineralogia inclui kamacita, taenita, plessita, bem como fases minerais secundárias tais como o óxido de Fe-Ni akaganeíta. Estão presentes também nesse meteorito minerais acessórios de ocorrência comum em ligas de Fe-Ni de origem espacial, isto é, schreibersita, cromita e troilita, tendo sido identificada uma rara solução sólida de ortofosfatos de Fe-Mn, composta pelos minerais heterosita-purpurita ou sarcopsida-graftonita como membros extremos. A largura média de suas lamelas de kamacita ($0,95 \pm 0,15$ mm) permite classificá-lo estruturalmente como um octaedrito médio, com um padrão Windmasttaten médio e bem definido. Seus teores de Ni (9,40 wt%) e Co (0,46 wt%) comparados aos elementos-traço Ga (22 ppm), Ir (0,70 ppm), As (16,00 ppm) e Au (1,70 ppm), recomendam a inclusão desse meteorito no grupo químico IIIAB.

Palavras chave: Meteorito; Ferro; Níquel; Palmas de Monte Alto

ABSTRACT

Several parameters have been used to classify iron meteorites, mainly mineralogy and chemical and structural properties. This paper presents these classificatory parameters allowing a more detailed view to enlarge the knowledge about the Palmas de Monte Alto meteorite. This siderite was found on the top of Monte Alto ridge, before 1955, being one of the six specimens that compose the Bahia State meteorite collection. It consists of a single mass of 97 kg which shows a highstage of oxidation in places where the crust has been removed. Its mineralogy includes kamacite, taenite, plessite, as well as secondary mineral phases such the Fe-Ni oxide akaganeite. There are also accessory minerals of common occurrence in Fe-Ni alloys of spatial origin like schreibersite, chromite and troilite, and a rare solid solution of Fe-Mn orthophosphates composed by the minerals heterosite-purpurite or sarcopside-graftonite as extreme members. The average width of its bands of kamacita (0.95 ± 0.15 mm) allows classifying it structurally as a medium octahedrite, with a medium and well-defined Windmasttaten pattern. Its contents of Ni (9.40 wt %) and Co (0.46 wt %) – compared to trace-elements Ga (22 ppm), Ir (0.70 ppm), As (16.00 ppm) and Au (1.70 ppm) – recommends the inclusion of this meteorite in the chemical group IIIAB.

Keywords: Meteorite; Iron; Nickel; Palmas de Monte Alto

ANEXO C

COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO

Após a defesa e inclusão dos comentários e observação dos membros da banca, o artigo foi submetido à revista “Anuário do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro”.

De acordo com as regras do Programa de Pós-Graduação em Geologia o comprovante de submissão foi integrado ao volume final desta dissertação na fase pós-defesa, e compõe este anexo.

Re: [Anuário do Instituto de Geociências] Adequação do manuscrito

De : Hermínio Ismael de Araújo Jr.
<herminio.ismael@yahoo.com.br>

Ter, 20 de Mar de 2018 09:48

Assunto : Re: [Anuário do Instituto de Geociências] Adequação do manuscrito

Para : Debora Correia Rios
<dcrios@ufba.br>

Responder para : Hermínio Ismael de Araújo Jr.
<herminio.ismael@yahoo.com.br>

Prezada Débora Correia Rios.

Em nome do Anuário do Instituto de Geociências (ISSN 0101-9759; e-ISSN 1982-3908), agradeço a submissão do manuscrito "**Avaliação da técnica de fluorescência de raios-x portátil e sua aplicabilidade no estudo de meteoritos de ferro**", de autoria de *Araújo et al.* O manuscrito será inicialmente avaliado pelo Corpo Editorial e, se atender ao escopo do periódico, será encaminhado para avaliação por revisor(es) *ad hoc*.

Atenciosamente,

Hermínio Ismael de Araújo Júnior

Editor Associado

Anuário do Instituto de Geociências

<http://www.anuario.igeo.ufrj.br/>

Dr. Hermínio Ismael de Araújo Júnior

Departamento de Estratigrafia e Paleontologia - DEPA

Faculdade de Geologia - FGEL

Centro de Tecnologia e Ciências - CTC

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Rua São Francisco Xavier, 524, 2º Andar, Sala 2032A, Maracanã, Rio de Janeiro/RJ

Contato: +55 21 2334-0579 (ramal 26)

ANEXO D

PROTOCOLO ANALÍTICO

1- Objetivo

Simplificar e facilitar o uso do equipamento de Fluorescência de Raios-X Portátil na caracterização geoquímica preliminar de meteoritos férreos em coleções.

2- Metodologia

Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia, aplicável a corpos metálicos.

3- Equipamento

Espectrômetro portátil modelo S1 TITAN, marca BRUKER

4- Objetivos analíticos

Antes da execução de qualquer análise geoquímica é imprescindível ter objetivos claros. Na solicitação de análise o usuário deve informar:

4.1- Quais são os resultados desejados?

4.2- Qual a precisão esperada?

4.3- Qual a medida esperada?

4.4 – É uma qualificação ou quantificação?

4.5- Qual a faixa de erro aceitável? (1%; 5%;10%;20%)

5- Precauções analíticas

É necessário o conhecimento básico das técnicas analíticas, que visam reduzir ao máximo os distúrbios e interferências durante o manuseio do instrumento e amostras.

5.1- Verificar as condições físicas do instrumento (membrana da janela, fonte de energia estável, nivelamento, limpeza, etc.)

5.2- verificar as possíveis fontes de contaminação

5.3- Utilizar padrões de referência, para verificação da calibração.

5.4- Reduzir as oscilações do instrumento utilizando a base fornecida pelo fabricante

5.5- Repetir as análises das amostras e nos padrões de forma contínua em pontos aleatórios.

5.6- Manusear amostras e instrumento com movimentos suaves e precisos.

5.7- Trabalhar com atenção, sem pressa ou desatenção.

6- Segurança

Toda fonte de radiação é prejudicial ao organismo humano, mesmo em equipamentos de baixa potência, cujo tempo de exposição seja prolongado. É preciso ter consciência que estamos lidando com fontes energéticas que podem provocar danos irreparáveis ao organismo. O uso da tampa de proteção é uma das recomendações que ajudam a reduzir a exposição, bem como, o afastamento do instrumento a uma distância segura durante as leituras (o fabricante recomenda 1,5m).

7- Seleção das amostras

As amostras selecionadas para esta metodologia são os meteoritos férreos ou as ligas metálicas. Estas amostras devem ser preparadas para análise, para isto é necessário um corte e polimento de tamanho mínimo correspondente a uma área de $1,2 \text{ cm}^2$ (1,0 x 1,2 cm).

8- Procedimento Analítico passo a passo:

8.1- Montar a PFRX na base e ligar a uma fonte de energia elétrica ou por baterias;

8.2- Apertar o botão liga/desliga, aguardar aparecer na tela a solicitação de senha;

8.3- Esperar o carregamento do programa e quando aparecer o símbolo de radioatividade acionar o gatilho;

8.4- Selecionar o método analítico para metais. A PFRX possibilita a identificação das amostras (dados inseridos através do touch screen);

8.5- Adicionar a amostra sobre a janela de leitura da PFRX ajustando-a para que o seu posicionamento cubra toda a área de leitura. Fechar a tampa de proteção da radiação e acionar o gatilho. Quando a amostra possuir um tamanho maior que a base de leitura impedindo o seu fechamento é necessário acionar o gatilho e afastar-se a uma distância segura (1,5 m, como recomendado pelo fabricante);

8.6- o resultado será exibido no touch screen em trinta segundos, após a emissão do aviso sonoro (bip);

8.7- Visando garantir a eficiência do método, é essencial a leitura de amostras padrões (amostras com resultados certificados, padrão de referência ou padrões certificados), preferencialmente que possuam uma composição química similar aos componentes esperados nas amostras. Também é recomendado efetuar leituras destes padrões de forma contínua ou aleatória, perfazendo um total de trinta

leituras durante o tempo pesquisa;

8.8- A etapa anterior deve ser realizada de forma idêntica para todas as amostras.

Se a opção do objetivo analítico for uma análise qualitativa com uma margem considerável de erro, algo em torno dos 20%, então uma leitura do padrão e das amostras deve ser suficiente;

8.9- Os resultados obtidos na PFRX podem ser salvos por cabo USB e SOFTWARE fornecidos pelo fabricante, ou podem ser fotografados diretamente do touch sreen. Estes resultados seguem uma ordem numérica sequencial localizada na parte superior esquerda da tela;

8.10- É recomendada a construção de uma malha analítica de tamanho correspondente à amostra sob análise;

8.11- É recomendada a aplicação da estatística para verificação dos resultados analíticos.