



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CAROLINE SANTOS SANTANA

**Avaliação da aplicação do Método de Parâmetros Fundamentais
para a correção de efeito matriz na determinação de Ni e Pb em
fibras vegetais por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por
Dispersão de Energia**

ILHÉUS – BAHIA

2018

CAROLINE SANTOS SANTANA

**Avaliação da aplicação do Método de Parâmetros Fundamentais
para a correção de efeito matriz na determinação de Ni e Pb em
fibras vegetais por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por
Dispersão de Energia**

Dissertação apresentada para obtenção de título de Mestra em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Santa Cruz, com área de concentração em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Heriberto Martinez Luzardo

**ILHÉUS - BAHIA
2018**

S232

Santana, Caroline Santos.

Avaliação da aplicação do método de parâmetros fundamentais para a correção de efeito matriz na determinação de Ni e Pb em fibras vegetais por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia / Caroline Santos Santana. – Ilhéus : UESC, 2018.

83f. : il.

Orientador : Francisco Heriberto Martinez Luzardo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-graduação em Química.

Inclui referências e apêndices.

1. Fibras – Bahia, Sul. 2. Energia – Dispersão. 3. Algoritmo. I. Luzardo, Francisco Heriberto Martinez. II. Título.

CDD – 620.197

CAROLINE SANTOS SANTANA

AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE PARÂMETROS
FUNDAMENTAIS PARA CORREÇÃO DE EFEITO DE MATRIZ NA
DETERMINAÇÃO DE Ni E Pb EM FIBRAS VEGETAIS POR
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR
DISPERSÃO DE ENERGIA

Ilhéus-BA, Ilhéus, 06 de março de 2018.

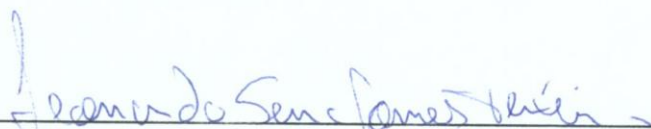
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof(a). Dr. Francisco Heriberto Matinez Luzardo
Doutor em Ciências Técnicas (CNPCC)
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC
Orientador(a)



Prof(a). Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva (UESC)
Doutor em Química - UFBA
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC



Prof(a). Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira (UFBA)
Doutor em Química - UFBA
Universidade Federal da Bahia - UFBA

“Só sei que nada sei, e este fato, me coloca em vantagem sobre aqueles que acham que sabem coisa alguma”.

(Sócrates)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, pois se aqui estou é certamente por um propósito muito maior.

Agradeço a todos os meus familiares, especialmente aos meus pais Paulo Sérgio e Maria José juntamente com as minhas irmãs Pauline Santana, Catarine Santana e Flavine Santana, pois estes seres humanos foram a razão da minha chegada até aqui.

Ao Prof. Dr. Francisco Heriberto Martinez Luzardo, pela excelente orientação, pela amizade, pelo apoio, pelo aparato emocional, pela paciência e companheirismo.

Agradeço aos meus amigos do peito e irmãos de coração que a vida me presenteou, à minha amiga e irmã de alma Edielen França, ao meu amor Vinnícius Henrique que tanto me incentivou, meus irmãos e companheiros de Cpq CTR, Ohana Nadine, Ívea Correia e Pitágoras Fonseca, o que seria dos meus dias sem vocês? O que seria da minha pesquisa? Aos amigos Keilinha, Maria, Gesser, Aline, Amanda e Liomaria, pelo convívio, pelo apoio, pelo carinho e por tornar meus dias mais alegres. A meus companheiros e amigos que fiz durante este mestrado que tanto me estenderam a mão quando precisei, à Clissiane em especial, agradeço de todo o meu coração por toda assistência.

À Universidade Estadual de Santa Cruz por conceder a infraestrutura para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de cursar o mestrado.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela concessão da bolsa de estudo.

À banca avaliadora, pelos ensinamentos e pelo apoio recebido.

E a todos vocês que contribuíram para que eu chegasse até aqui, deixo-lhes o meu muito obrigado.

RESUMO

A distribuição de elementos metálicos tóxicos na natureza como resultado das atividades humanas na biosfera tem constituído um enorme problema socioambiental, tornando cada vez mais necessária a determinação da concentração destes metais nos diferentes compartimentos ambientais e, dentre estes, particularmente, nas matrizes vegetais, devido à capacidade de agirem tão eficientemente como bioacumuladoras. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do algoritmo linear do método de parâmetros fundamentais para a determinação de Pb e Ni em fibras vegetais por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia. Para isso fez-se necessária a caracterização das amostras de fibras de coco, baronesa, piaçava e eucalipto, comumente encontradas na região sul da Bahia, e também do padrão certificado de folha de pinheiro, utilizando a Espectroscopia de Infravermelho (IV) e a Difractometria de Fluorescência de Raios X (DRX). Foram avaliados os possíveis interferentes espectrais através da análise qualitativa de cada uma das fibras, seguido da construção das curvas de análise direta destas fibras para os metais tóxicos Ni e Pb num intervalo de concentração de 0 à 200 mg kg⁻¹, escolhido de acordo com o limite de detecção do EDXRF para amostras sólidas. Estas curvas foram corrigidas pelo algoritmo linear do MPF e validadas segundo os critérios da IUPAC e do INMETRO. Para as curvas corrigidas, foi realizado o teste Kolmogorov-Smirnov, com o auxílio do pacote estatístico STARTGRAPHICS plus, e os resultados obtidos indicaram que para cada uma das curvas corrigidas das fibras de vegetais de Ni e Pb, com exceção da baronesa contaminada com Ni, não havia diferença significativa entre a distribuição dos pontos da curva da fibra quando comparadas com os pontos da curva da matriz de referência de folha de pinheiro, com 95% de confiança. A metodologia desenvolvida obteve êxito especialmente para a fibra de coco onde os valores de intervalos de concentração confiáveis para análise foram ≤ 20 mg kg⁻¹, considerando a precisão e exatidão do modelo matemático de correção de efeito matriz desenvolvido.

Palavras chave: Fibras vegetais, Efeito matriz, Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia, Algoritmo Linear do Método de Parâmetros Fundamentais.

ABSTRACT

The distribution of toxic metallic elements in nature as a result of human activities in the biosphere has constituted a huge socio-environmental problem, making it increasingly necessary to determine the concentration of these metals in the different environmental compartments and particularly in the plant matrices, due to the ability to act as efficiently as bioaccumulators. In this context, the present work had as objective to evaluate the application of the linear algorithm of the fundamental parameters method for the determination of Pb and Ni in plant fibers by Energy Dispersion X-Ray Fluorescence Spectrometry. In order to do this, it was necessary to characterize the samples of coconut, baronase, piaçava and eucalyptus fibers, commonly found in the southern region of Bahia, as well as the certified pine leaf pattern, using Infrared Spectroscopy (IV) and Difractometry of X-Ray Fluorescence (XRD). The possible spectral interferences were evaluated through the qualitative analysis of each of the fibers, followed by the construction of the direct analysis curves of these fibers for toxic metals Ni and Pb in a concentration range of 0 to 200 mg kg⁻¹, chosen according to the EDXRF detection limit for solid samples. These curves were corrected by the MPF linear algorithm and validated according to IUPAC and INMETRO criteria. For the corrected curves, the Kolmogorov-Smirnov test was performed with the statistical package STARTGRAPHICS plus, and the results indicated that for each of the corrected curves of the Ni and Pb vegetable fibers, except for the baronase contaminated with Ni, there was no significant difference between the distribution of the fiber curve points when compared to the points of the reference curve of the pine leaf with 95% confidence. The developed methodology was especially successful for coconut fiber where the values of reliable concentration ranges for analysis were ≤ 20 mg kg⁻¹, considering the precision and accuracy of the mathematical model of matrix effect correction developed.

Keywords: Plant Fibers, Matrix Effect, Energy Dispersive X ray Fluorescence, Linear Algorithm of the Fundamental Parameters Method

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURA

FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
MPF	Método de Parâmetros Fundamentais
EDXRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersive X ray Fluorescence</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IV	Espectroscopia de Infra Vermelho
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (<i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
NIST	Instituto Nacional de Tecnologia e Padrões (<i>National Institute of Standards and Technology</i>)
RM	Material de Referência (<i>Reference Material</i>)
DRX	Difratometria de Raios X (<i>X Ray Diffractometry</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama esquemático dos principais componentes estruturais da parede celular das matrizes vegetais (MUSSIG, 2010).....	6
Figura 2 -	Estruturas químicas da hemicelulose, celulose e lignina (GIANETTI, 2012).....	6
Figura 3 -	Representação dos raios-X (MANUAL ARL 9900 Intellipower Series, 2007).....	11
Figura 4 -	Esquema da Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (BROWER, 2010).....	11
Figura 5 -	Tempo de análise do material de referência certificado (SEM 1575a – Pine Needles – NIST) com desvio padrão.....	30
Figura 6 -	Espectros de infravermelho das fibras de coco, eucalipto, baronesa, piaçava e folha de pinheiro.....	33
Figura 7 -	Difratometria de raios X e índice de cristalinidade das fibras de coco, eucalipto, baronesa, piaçava e folha de pinheiro.....	36
Figura 8 -	Espectro qualitativo da fibra de coco in natura, com filtro <Cl-V> de alumino fino, 12 kV, 550 µA.....	38
Figura 9 -	Espectro qualitativo da fibra de coco in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 µA.....	39
Figura 10 -	Espectro qualitativo da fibra de eucalipto in natura, com filtro <Cl-V> de alumino fino, 12 kV, 550 µA.....	40
Figura 11 -	Espectro qualitativo da fibra de eucalipto in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 µA.....	40
Figura 12 -	Espectro qualitativo da fibra de baronesa in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 µA.....	41
Figura 13 -	Espectro qualitativo da fibra de baronesa in natura, com filtro <Cl-V> de alumino fino, 12 kV, 550 µA.....	42
Figura 14 -	Espectro qualitativo da fibra de piaçava in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 µA.....	42
Figura 15 -	Espectro qualitativo da fibra de piaçava in natura, com filtro <Cl-V> de alumino fino, 12 kV, 550 µA.....	43
Figura 16 -	Espectro qualitativo do Material de Referência Certificado – NIST de	

	folha de pinheiro, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 μ A.....	43
Figura 17 -	Efeito matriz nas curvas de análise direta de Pb e Ni das fibras de coco (A e B, vermelha), eucalipto (C e D, laranja), baronesa (E e F, verde) e piaçava (G e H, marrom).....	49
Figura 18 -	Resultado da correção do efeito matriz nas curvas de análise direta do Pb e Ni para as fibras de coco de cor vermelha (A e J, B e L), eucalipto de cor laranja (C e N, D e P), baronesa de cor verde (E e R, F e T) e piaçava de cor marrom (G e V, H e Z).....	60
Figura 19 -	Curva de calibração do Ni na fibra de coco.....	78
Figura 20 -	Curva de calibração do Pb na fibra de coco.....	78
Figura 21 -	Curva de calibração do Ni na fibra de eucalipto.....	78
Figura 22 -	Curva de calibração do Pb na fibra de eucalipto.....	79
Figura 23 -	Curva de calibração do Ni na fibra de baronesa.....	79
Figura 24 -	Curva de calibração do Pb na fibra de baronesa.....	79
Figura 25 -	Curva de calibração do Pb na fibra de piaçava.....	80
Figura 26 -	Curva de calibração do Ni na fibra de piaçava.....	80
Figura 27 -	Curva de calibração do Pb na matriz de referência de folha de pinheiro.....	80
Figura 28 -	Curva de calibração do Ni na matriz de referência de folha de pinheiro.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das fibras vegetais utilizadas no estudo (% de material seco)	7
Tabela 2 - Composição do material de referência certificado NIST – Trace elements in Pine Needles 1575a, fração em massa (mg kg ⁻¹)	23
Tabela 3 - Teor de umidade e massa específica das matrizes vegetais	28
Tabela 4 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho das amostras de fibras vegetais e folha de pinheiro	34
Tabela 5 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de coco	44
Tabela 6 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de eucalipto	45
Tabela 7 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de baronesa	46
Tabela 8 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de piaçava	47
Tabela 9 - Figuras de mérito da matriz de referência de folha de pinheiro	47
Tabela 10 - Valores de inclinação das curvas de calibração da matriz de referência e da análise direta das fibras vegetais	51
Tabela 11 - Valores críticos de comprimento de onda e de energia de absorção para possíveis interferentes de Pb e Ni	52
Tabela 12 - Fatores de calibração (K) encontrados para as curvas de Pb e Ni das fibras vegetais e matriz de referência	54
Tabela 13 - Intensidades líquidas das fibras vegetais e da matriz de referência de folha de pinheiro correspondentes às curvas de calibração e análise direta, realizadas no espectrômetro de EDXRF	54
Tabela 14 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de coco considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de coco	55
Tabela 15 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de eucalipto considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de eucalipto	55
Tabela 16 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de baronesa considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de baronesa	

.....	56
Tabela 17 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de piaçava considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de piaçava	56
Tabela 18 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de coco	57
Tabela 19 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de eucalipto	57
Tabela 20 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de baronesa	57
Tabela 21 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de piaçava	58
Tabela 22 - Valores de “mi” (inclinação da reta) calculados para cada ponto das curvas de análise direta de Pb e Ni das fibras vegetais baseados nos valores de Y calculados considerando o fator de correção do efeito de matriz “Mis” quando usado o fator “K” da curva de calibração da matriz de referência de folha de pinheiro	58
Tabela 23 - Valores de concentração (mg kg^{-1}) dos metais Ni e Pb em cada ponto das curvas das fibras vegetais corrigidas pelo algoritmo linear	59
Tabela 24 - Resultados do teste estatístico Kolmogorov-Smirnov realizado com o pacote STARTGRAPHICS plus	65
Tabela 25 - Concentrações de Ni correspondentes aos pontos 20, 100 e 180 mg kg^{-1} das amostras de fibra de coco obtidas pela análise direta com EDXRF, corrigida pelo algoritmo linear do MPF com EDXRF e MIP OES	66
Tabela 26 - Concentrações de Pb correspondentes aos pontos 20, 100 e 180 mg kg^{-1} das amostras de fibra de coco obtidas pela análise direta com EDXRF, corrigida pelo algoritmo linear do MPF com EDXRF e MIP OES	66
Tabela 27 - Resultados da validação do modelo matemático do algoritmo linear do MPF comparando com o valor experimental com 95% de confiabilidade	67
Tabela 28 - Teor de umidade da fibra de coco	81

Tabela 29 - Teor de umidade da fibra de eucalipto	81
Tabela 30 - Teor de umidade da fibra de baronesa	81
Tabela 31 - Teor de umidade da fibra de piaçava	82
Tabela 32 - Massa específica da fibra de coco	82
Tabela 33 - Massa específica da fibra de baronesa	82
Tabela 34 - Massa específica da fibra de eucalipto	82
Tabela 35 - Massa específica da fibra de piaçava	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Problema Científico	3
1.2 Hipótese	4
1.3 Objetivo Geral	4
1.3.1 Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Matrizes vegetais	5
2.2 Metais associados a matrizes vegetais	8
2.3 Fluorescência de raios-X por Dispersão de Energia	10
2.4 Método de Parâmetros Fundamentais	13
3. METODOLOGIA	17
3.1 Preparação das amostras vegetais	17
3.1.1 Determinação de teor de umidade das fibras vegetais	18
3.1.2 Determinação da massa específica das fibras vegetais	18
3.2 Determinação do tamanho de partícula e massa para análise	19
3.3 Caracterização das fibras vegetais	20
3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	20
3.3.2 Difratomia de Raios X	20
3.4 Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia.....	21
3.5 Tempo de Análise	21
3.6 Análise Qualitativa	22
3.7 Análise Quantitativa	22
3.7.1 Curvas de análise direta para Ni e Pb construídas com as fibras vegetais em estudo e com matriz de referência de folha de pinheiro.....	22
3.7.2 Limite de detecção e quantificação para EDXRF	24
3.8 Correção do efeito matriz com a equação de calibração baseada no algoritmo linear do Método de Parâmetros Fundamentais.....	24
3.8.1 Calibração com um único padrão	24

3.9	Avaliação da metodologia com base no comportamento do modelo de correção do efeito matriz.....	27
3.9.1	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES)	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Preparação das fibras vegetais para análise direta por espectrometria de EDXRF	28
4.1.1	Propriedades físicas das matrizes vegetais: teor de umidade e massa específica	28
4.1.2	Determinação do tempo de análise (incidência da radiação).....	30
4.1.3	Tamanho de partícula e massa das fibras vegetais	31
4.2	Caracterização das fibras vegetais	32
4.2.1	Análise por Infravermelho (IV)	32
4.2.2	Difratometria de Raios X (DRX)	35
4.3	Análise Qualitativa	37
4.3.1	Fibra de coco in natura	38
4.3.2	Fibra de eucalipto in natura	39
4.3.3	Fibra de baronesa in natura	41
4.3.4	Fibra de piaçava in natura	42
4.3.5	Material de referência certificado – NIST – folha de pinheiro.....	43
4.4	Análise Quantitativa direta das fibras vegetais	44
4.4.1	Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de coco	44
4.4.2	Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de eucalipto	45
4.4.3	Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de baronesa	45
4.4.4	Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de piaçava	46
4.4.5	Curva de calibração para Pb e Ni na matriz de referência..	47
4.5	Efeito matriz nas fibras vegetais	48
4.6	Correção do efeito matriz nas fibras vegetais: aplicação do algoritmo linear do Método de Parâmetros Fundamentais (PF).....	53
4.7	Avalidação do modelo matemático de correção do efeito matriz	66

5. METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE Pb e Ni EM FIBRAS VEGETAIS POR EDXRF APLICANDO O ALGORITMO LINEAR DO MPF.....	68
6. CONCLUSÃO	70
7. RECOMENDAÇÕES FUTURAS	71
8. REFERÊNCIAS	72
9. APÊNDICE	78

1.0 INTRODUÇÃO

Com a revolução industrial muitos metais tóxicos estão amplamente distribuídos na Terra, solo, água e o ar, pela utilização de produtos como tinta, desodorante, agrotóxicos, entre outros e, nos últimos 50 anos a exposição humana a estes cresceu vertiginosamente. A distribuição destes metais acomete na grande maioria das vezes diretamente o homem, gerando uma série de sintomatologias sendo os sistemas mais sensíveis à contaminação o sistema nervoso (central e periférico), sistema gastrintestinal, cardiovascular, sistema renal e sistema hematopoiético (PASCALICCHO, 2002).

Considerando a distribuição de alguns elementos metálicos tóxicos na natureza, resultado das atividades humanas na biosfera, é de suma importância determinar a concentração destes metais presentes em diversos tipos de matrizes, particularmente nas matrizes vegetais, devido à capacidade destas matrizes de agirem tão eficientemente como bioacumuladoras. Espécies vegetais são ironicamente consideradas monitoras passivas em áreas contaminadas por metais pesados. No caso de metais tóxicos, determinar suas concentrações nestas matrizes é de grande importância para que seja possível estudar os níveis de poluição advindos de diversas atividades humanas e também para admitir ou não o uso destas espécies vegetais para o consumo humano, em caso de contaminações em fontes alimentares (CONTI, 2001). Na região da Bahia em especial, uma das atividades humanas mais próximas e de grande destaque é a mineração de chumbo (Pb) em Santo Amaro e de níquel (Ni) em Itagibá, que sem dúvida trazem uma série de preocupações de cunho sócio-ambiental, por isso este motivo, é de grande importância o desenvolvimento de estratégias para a quantificação destas espécies, principalmente utilizando matrizes vegetais, por serem biomarcadoras de poluição. Além disso, nos últimos anos tem-se intensificando as pesquisas na utilização de resíduos vegetais para remover metais tóxicos de águas que depois de saturadas também devem ser investigadas. Dentre as várias tecnologias de tratamento de água disponíveis, o processo de adsorção é considerado o mais vantajoso em termos econômicos e ambientais (ALI; ASIM; KHAN, 2012). Este processo pode remover/minimizar tipos diferentes de poluentes e, portanto, tem uma vasta aplicação em controle da poluição da água, portanto torna-se necessário a

quantificação destes poluentes nos resíduos vegetais utilizados na remoção destes contaminantes ambientais.

Muitas das técnicas analíticas utilizadas para a quantificação de elementos químicos tais como a espectrometria de absorção atômica e espectrometria de emissão óptica, são de alto custo operacional e necessitam de morosos processos de preparação de amostra (SKOOG *et. al.*, 2002).

Diferente de muitas outras técnicas, inúmeras vantagens são encontradas na técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia, uma vez que esta possibilita a análise direta de uma vasta gama de amostras (requerendo apenas o mínimo de preparo de amostra), um baixo custo de análise, preserva a integridade da amostra (não destrutiva), é uma técnica simples e rápida, permitindo ainda a análise multi-elementar do sódio ao urânio, possui alta exatidão e precisão e por fim, tem a capacidade de realizar tanto uma análise qualitativa quanto quantitativa dos elementos presentes na amostra (BROUWER, 2010).

Na EDXRF o sinal analítico é a intensidade de medição da radiação característica de determinado elemento (em contagens/segundo), a qual é proporcional a fração de massa do elemento presente na amostra analisada. Entretanto, esta relação não é geralmente linear, devido aos efeitos físicos e químicos da matriz. Os efeitos físicos das matrizes resultam de variações nas características físicas da amostra, incluindo o tamanho das partículas, uniformidade, homogeneidade e as condições da sua superfície. Já os efeitos químicos de matriz estão diretamente relacionados com as concentrações de elementos químicos interferentes presentes na amostra que comprometem a quantificação de outros elementos. Isto pode ocorrer quando elementos presentes na maioria das matrizes vegetais, a exemplo do enxofre (S), cloro (Cl), ferro (Fe), cálcio (Ca) e potássio (K), absorvem a radiação X emitida por outro elemento, interferindo na quantificação deste mesmo elemento. Para avaliar a extensão da auto absorção na amostra e o tipo de correção de atenuação do sinal a ser considerado, o estudo dos parâmetros fundamentais envolvidos no processo de excitação da amostra e fluorescência de elementos na mesma são de crucial importância (MARGUÍ *et. al.*, 2009).

De acordo com Nagada e colaboradores (2001), em decorrência do efeito de matriz presente em análises de amostras sólidas por EDXRF, a intensidade do sinal analítico não está relacionado linearmente com a concentração do analito de

interesse; por isso, inúmeras metodologias foram desenvolvidas buscando driblar estes efeitos, sendo propostas desde a década de 50. Dentre as mais importantes, se destacam o método de parâmetros fundamentais, juntamente com outros métodos matemáticos de correção, tais como coeficientes de influência, calibração multivariada e redes neurais.

O método de parâmetros fundamentais (MPF) é um método matemático de correção de efeito matriz que calcula a composição analítica de uma amostra, através de um conjunto de equações que levam em consideração a medida da intensidade da linha de emissão do analito e os valores Tabelados dos parâmetros como distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa) e rendimento de fluorescência (KITOV, 2001; SHERMAN, 1955). Na ausência destes parâmetros, em especial os geométricos da fonte, necessários para os cálculos, uma alternativa pode ser a realização da quantificação de amostras utilizando o algoritmo linear, em que um padrão de calibração semelhante à matriz da amostra desconhecida é utilizado para os cálculos que relacionam suas intensidades líquidas recolhidas pelo equipamento onde a análise foi efetuada. Esta pode ser uma alternativa para minimizar o efeito matriz, entretanto em matrizes complexas como as fibras vegetais o uso deste algoritmo para a correção ainda não foi reportado na literatura. A maioria dos estudos utilizando os parâmetros fundamentais para os quais várias equações foram desenvolvidas estão direcionadas à matrizes simples como ligas metálicas bi ou trielementares (ROUSSEAU, 2013; WEGRZYNEK, 1998).

Um dos desafios encontrados perante os efeitos químicos de matriz consiste no desenvolvimento de uma metodologia que possibilite a determinação de elementos metálicos tóxicos em fibras vegetais. Até então, poucos são os estudos direcionados para a determinação da composição elementar de amostras de matrizes vegetais utilizando o método de parâmetros fundamentais.

1.1 Problema Científico

Como quantificar de forma direta, Pb e Ni em fibras vegetais por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia aplicando o

algoritmo linear do método de parâmetros fundamentais para a correção do efeito matriz nestas amostras?

1.2 Hipótese

A quantificação confiável de metais tóxicos como Pb e Ni em matrizes vegetais é possível desde que as amostras sejam preparadas com tamanhos de partícula e homogeneidade que permita uma melhor sensibilidade na leitura do Espectrômetro de EDXRF, sejam determinadas também as interferências espectrais dos elementos nas amostras para posteriormente corrigir o efeito de matriz através da aplicação do algoritmo linear correspondente ao Método de Parâmetros Fundamentais, por meio das intensidades líquidas da linha de emissão do padrão e das amostras correspondentes às curvas de análise direta realizadas.

1.3 Objetivo Geral

Avaliar a aplicação do algoritmo linear do método de parâmetros fundamentais para a determinação de Pb e Ni em fibras vegetais por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia.

1.3.1 Objetivos Específicos

- a. Determinar as condições de preparação de amostras de matrizes vegetais, para a garantia de uma aceitável sensibilidade da leitura do Espectrômetro de EDXRF e realizar a caracterização das amostras de fibras vegetais;
- b. Analisar as interferências espectrais através da análise qualitativa das matrizes vegetais e realizar curvas de calibração para análise direta de Pb e Ni nas fibras vegetais sólidas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia;
- c. Aplicar o algoritmo linear para as correções do efeito matriz nas curvas de análise direta dos metais Pb e Ni nas fibras vegetais utilizando como padrão a curva de calibração para Pb e Ni da matriz de referência de folha de pinheiro;
- d. Avaliar a metodologia desenvolvida com base no comportamento do modelo de correção do efeito matriz e através da validação;

2.0 REVISÃO DE LITERATURA

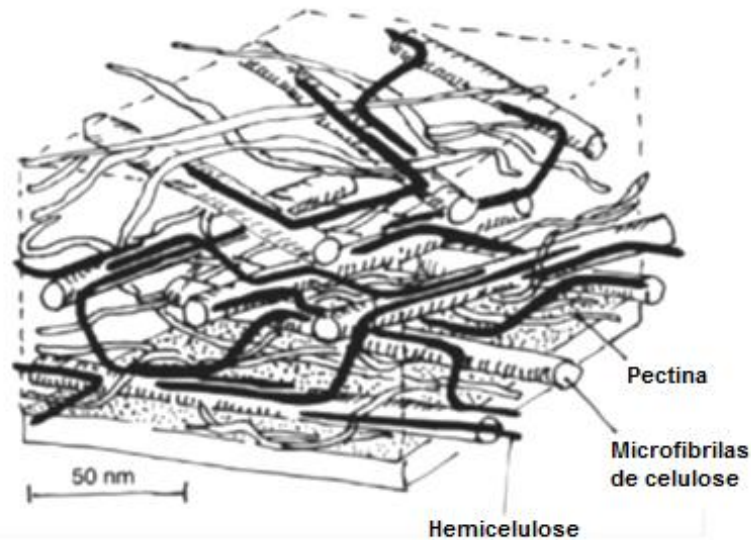
2.1 Matrizes Vegetais

As células vegetais, em sua grande maioria, são delimitadas por paredes celulares que desempenha um importante papel de resistência mecânica. Estas paredes consistem de uma mistura de polissacarídeos e outros polímeros, que por meio de ligações covalentes e não-covalentes, são responsáveis pela organização destas estruturas em uma rede de ligações químicas. Além disso, as paredes celulares também são constituídas de polímeros fenólicos, proteínas estruturais e enzimas que lhe confere diferentes características físicas e químicas (TAIZ; ZEIGER, 2006).

As paredes celulares são, portanto, compostas por microfibrilas de celulose inseridas em uma matriz de polissacarídeos sendo estes conhecidos como, hemicelulose e pectina, e esta matriz, pode ainda variar de acordo com o tipo de célula e com a espécie vegetal, devido à variedade de polímeros que pode constituí-la. As hemiceluloses, por exemplo, são polissacarídeos que se ligam a superfície das microfibrilas de celulose, reunindo-as em uma rede coesa e impedindo que ambas microfibrilas entrem em contato direto, funcionando também como um revestimento deslizante e flexível. Estas, abrangem vários tipos diferentes de polissacarídeos, sendo estes o *Xiloglucano*, *Xilano*, *Glucomanano*, *Arabinoxilano*, *Calose β -(1 \rightarrow 3)D-glucano* e *β -(1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4) D-glucano (apenas em gramíneas)*. Já as pectinas, formam uma fase gel hidratada na qual estão inseridas a rede celulose-hemicelulose. A função das pectinas são atuar no preenchimento hidrofílico, impedindo que a rede de celulose se agregue e colapse. Sua presença confere certa porosidade às paredes celulares e, assim como na hemicelulose, a pectina possui diferentes tipos de polissacarídeos, sendo estes conhecidos como, *Homogalacturonano*, *Ramnogalacturonano*, *Arabinano* e *Galactano* (MUSSIG, 2010).

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático dos principais componentes estruturais da parede celular e seus arranjos.

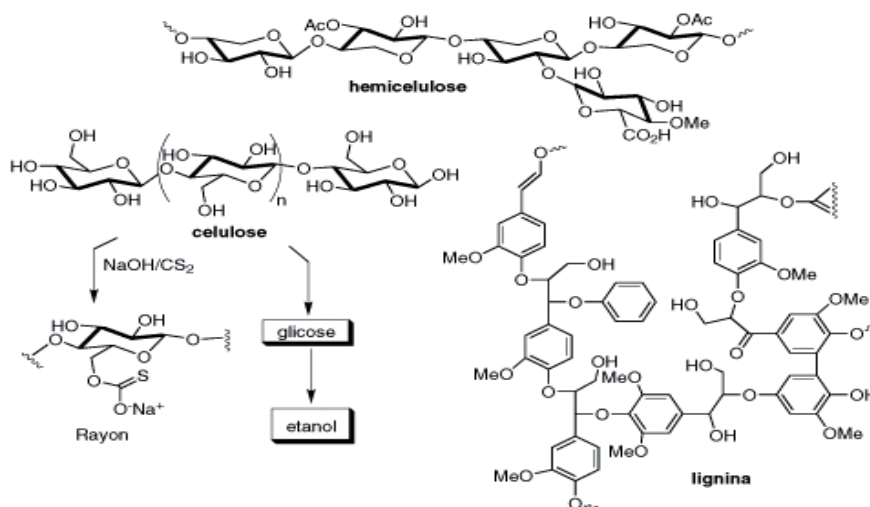
Figura 1 - Diagrama esquemático dos principais componentes estruturais da parede celular das matrizes vegetais



Fonte: MUSSIG, 2010.

A celulose é uma microfibrila de estrutura rígida e firmemente empacotada que contribui para a resistência estrutural das paredes celulares. Em sua estrutura, os glucanos, polissacarídeos que a constitui, estão alinhados e ligados firmemente entre si, além de organizados de forma altamente ordenada (cristalina). Seu polissacarídeo presente nas microfibrilas é conhecido como β -(1 \rightarrow 4) *D*-glucano (NELSON; COX, 2000). Na Figura 2 estão presentes algumas das estruturas químicas da hemicelulose, celulose e lignina presentes na grande maioria das matrizes vegetais.

Figura 2 - Estruturas químicas da hemicelulose, celulose e lignina



Fonte: GIANETTI, 2012.

Além da hemicelulose, celulose e pectina, a lignina desempenha um importante papel nas paredes celulares das matrizes vegetais que são geralmente o de aumentar a rigidez mecânica fortalecendo assim os tecidos de sustentação e vasculares das paredes celulares. A estrutura da lignina ainda é pouco conhecida, muito embora esta seja composta por três diferentes tipos de álcoois fenilpropanólicos, estes são o coniferil, cumaril e sinapil, sendo estes utilizados por enzimas para a formação de polímeros (HATFIELD; VERMERRIS, 2001).

Paredes celulares são constituídas essencialmente por celulose, hemicelulose e lignina. Dentre estes constituintes estruturais a celulose e a lignina são polímeros reconhecidamente associado com a remoção de metais tóxicos (BAILEY et al., 1999; PINO et al., 2006). A disponibilidade desses grupos promove a boa capacidade de adsorção de íons metálicos (SOUSA NETO, 2012). Os grupos funcionais presentes nestes constituintes estruturais auxiliam no processo de remoção dos metais, tais como grupos carboxílicos, ácidos fenólicos, hidroxila, e sulfidril, pois formam complexos metálicos ou quelatos (AMUDA; GIWA; BELLO, 2007; FAROOQ et al., 2010; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

As fibras vegetais em estudo, tais como a baronesa, a piaçava, a casca de coco e eucalipto, foram espécies vegetais utilizadas neste estudo por serem abundantes na região da Bahia. Uma algumas destas fibras, a piaçava, é uma espécie vegetal endêmica da região. Além disso, estas fibras tem sido alvo de estudos voltados para a adsorção de metais e poderiam ser usadas como indicadores de contaminação ambiental em pesquisas de monitoramento ambiental. A composição vegetal destas fibras estão apresentadas na Tabela 1 (D'ALMEIDA; AQUINO; MONTEIRO, 2006; MIRANDA et. al., 2014, YAN et. al., 2015).

Tabela 1 - Composição química das fibras vegetais utilizadas no estudo (% de material seco).

Fibras em estudo	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Casca de coco^a	28,60 – 36,70	14,80 – 18,40	32,50 – 34,00
Casca de eucalipto^b	32,68	15,50	19,64
Piaçava^c	31,60 – 52,20	3,400	43,10 – 48,40
Baronesa^d	15,60 – 32,00	15,10 – 28,00	3,300 - 19,10

Fonte: ^{a,d}Miranda (2014), ^bYan (2015); ^cD'Almeida, Aquino e Monteiro (2006).

2.2 Metais associados às matrizes vegetais

Grande parte das matrizes vegetais são organismos autótrofos que podem sintetizar seus componentes orgânicos a partir de nutrientes inorgânicos obtidos do meio natural. Para grande parte dos nutrientes minerais, ocorre um processo que envolve a absorção de compostos inorgânicos pelas raízes e sua incorporação em compostos orgânicos, essenciais ao crescimento e desenvolvimento da matriz vegetal. Esta incorporação é conhecida como assimilação de nutrientes e estes nutrientes vão dos nitratos aos sulfatos, considerando também os macronutrientes e micronutrientes catiônicos metálicos. Os vegetais geralmente assimilam macronutrientes catiônicos como o potássio, magnésio e cálcio, e micronutrientes como o cobre, ferro, manganês, cobalto, sódio e zinco. Estes, ao serem assimilados formam imediatamente complexos com compostos orgânicos presentes nos compartimentos vegetais da matriz, no caso do Ca^{2+} , por exemplo, este está associado à pectatos na parede celular dos vegetais; já o Mg^{2+} , geralmente está associado ao pigmento clorofila. Estes e outros complexos são altamente estáveis e garantem as funcionalidades dos compartimentos vegetais aos quais estão associados (TAIZ; ZEIGER, 2006).

A facilidade na associação de metais às matrizes vegetais tornam estas verdadeiras marcadoras de poluição ambiental, graças à existência de grupos funcionais ativos, tais como carboxilas, hidroxilas, carbonilas, entre outros, presentes em toda a extensão de sua superfície. Estas matrizes possuem uma grande capacidade de associação a compostos inorgânicos, em especial, metais, devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina (GUO; ZHANG; SHAN, 2008) e celulose. Estes são conhecidos como os polímeros essenciais nos processos relacionados à remoção de metais pesados de ambientes contaminados (CRESPILO; SANTANA; REZENDE, 2004; AZEVEDO et; al., 2008).

Em seus estudos, Rodrigues e colaboradores (2006) chegaram à conclusão de que diversos tipos de biomassa em especial cascas, bagaços e sementes vegetais, possuíam uma elevada capacidade de reter íons metálicos por adsorção. No caso deste estudo, esta biomassa pode se

resumir à casca de coco e eucalipto, à baronesa e à piaçava. A baronesa em especial se destaca por ser um exímio marcador biológico de poluição, pois sua presença em rios e lagos, na grande maioria das vezes indica existência de degradação do ecossistema aquático ao qual esta se encontra.

Algumas questões ambientais, tais como a presença de metais pesados em efluentes industriais, principalmente, reduzem significativamente a capacidade autodepurativa das águas, resultando no aumento da demanda bioquímica de oxigênio nestes ecossistemas aquáticos, e assim, graças à ação tóxica dos metais presentes neste meio, ocorre o processo conhecido como eutrofização (FELLENBERG, 1980).

Metais como chumbo (Pb) e níquel (Ni), são considerados tóxicos quando encontrados em quantidades elevadas na natureza, produto de atividades humanas, principalmente as industriais (WHO, 2005). Entretanto, segundo Aguiar e Novaes (2002), mesmo em concentrações baixas, os cátions de metais pesados uma vez lançados em rios, por exemplo, ao atingirem estuários, podem sofrer a chamada amplificação biológica, que é o aumento de sua concentração nos tecidos dos seres vivos que estiverem presentes naquele ecossistema, por estes resíduos metálicos não fazerem parte do ciclo metabólico dos organismos ali presentes.

As contaminações por chumbo e níquel, objetos de estudo deste trabalho, trazem uma série de problemas à saúde humana em especial, além do meio ambiente. São elementos estes altamente carcinogênicos e com tendência acumulativa nos ossos, rins, fígado, cérebro etc, hemorragias, lesões renais etc. De acordo com a Organização Mundial de saúde, o ser humano pode ingerir $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ por semana de chumbo, já de níquel, seria cerca de $10 \mu\text{g}$ (WHO, 2010).

Ao contrário do chumbo, o níquel é facilmente encontrado em sementes, nozes, cacau, em concentrações entre 1 e 6 ppm. Em áreas urbanas, cerca de 5 a 35 ng m^{-3} de níquel são encontrados no ar. Entretanto, a exposição do ser humano à quantidades de níquel acima das registradas

anteriormente acarretam numa série de problemas de saúde, podendo até mesmo levar o paciente a óbito (WHO, 2005).

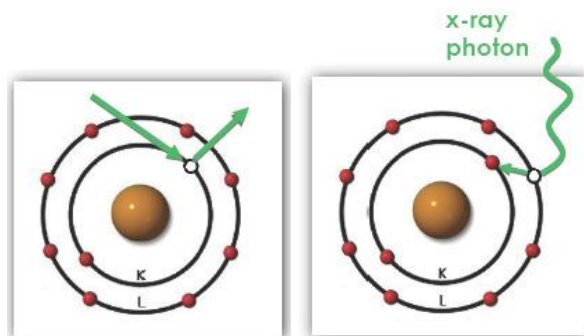
2.3 Fluorescência de raios-X por Dispersão de Energia

O princípio da fluorescência de raios-X é a emissão de radiação característica por parte dos elementos presentes numa amostra quando esta é irradiada com um feixe de raios-X de comprimento de onda suficientemente curto e atinge as camadas mais internas dos átomos dos elementos presentes nesta amostra. Os raios-X emitidos pela fonte se originam em transições eletrônicas que envolvem os mais profundos níveis energéticos e são produzidos geralmente num tubo de raios-X onde ocorre o bombardeamento de um alvo metálico com elétrons de alta velocidade (energia) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O tubo de raios-X é um tubo evacuado, composto por um alvo metálico com elevado ponto de fusão resfriado à água (ânodo), um filamento de tungstênio (cátodo) e uma janela de berílio por onde a radiação é emitida. No tubo, quando aquecido, os elétrons emitidos pelo cátodo são acelerados em direção ao ânodo em alto potencial positivo (30 a 40 quilovolts). Assim, os raios-X que são produzidos ao longo deste processo são propagados através de uma janela de berílio (BROUWER, 2010; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Quando os átomos de uma amostra recebem uma descarga de raios-X, seus fótons atingem um elétron, este elétron é retirado da camada atômica de menor energia, deixando uma vacância que é preenchida por um elétron de maior energia. No processo ocorre a fluorescência expressa na forma de fótons de raios-X (MANUAL ARL 9900 Intellipower Series, 2007). A Figura 3 ilustra este processo.

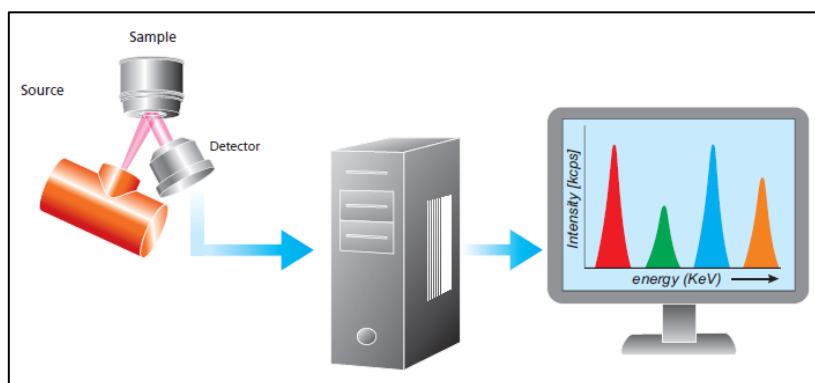
Figura 3 - Representação dos raios-X



Fonte: MANUAL ARL 9900 Intellipower Series, 2007.

O equipamento emite sua resposta analítica em contagem por segundo, ou seja, a medida de intensidade baseada no número de fótons de raios-X que alcançam o detector em um determinado tempo. O sistema de detecção que geralmente é utilizado na fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) são de Si(Li), Ge(Li) ou Ge hiperpuro, sendo considerados detectores de alta resolução por possuírem alta habilidade de separação direta dos raios-X característicos (POTTS, 1992). Um esquema do equipamento de fluorescência de raios-x por dispersão de energia é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema da Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia



Fonte: BROWER, 2010.

O equipamento de EDXRF é composto por uma fonte, um dispositivo de seleção de comprimento de onda da radiação incidente, um compartimento para a amostra, um sistema de detecção e um dispositivo de saída. O tubo de raios-X deve estar em alto vácuo e deve possuir um ânodo volumoso (bloco pesado de cobre com alvos metálicos como tungstênio, cromo, cobre, molibdênio, ródio, escândio, prata, ferro etc). Além disso, o EDXRF possui filtros e monocromadores que tem a função de estreitar uma faixa de

comprimento de onda. Seus monocromadores são compostos por dois colimadores de feixe e de um monocristal sobre um goniômetro, que permite a variação e medição precisa do ângulo entre a face do cristal e do feixe colimado incidido (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O sistema de detecção captura três tipos diferentes de radiações, a que passa pela janela de berílio, a que é filtrada por um dos cinco filtros programáveis, e a que entra em contato com a amostra e o detector recebe a radiação característica emitida pela amostra. Parte da radiação antes de passar pelo filtro é dispersa causando sinais de background indesejáveis e a radiação que também não passa pelo filtro pode ser difratada causando picos de difração (BROUWER, 2010; TURQUETTI, 2011).

A Fluorescência de Raios-X é uma técnica que traz muitas vantagens, permitindo a análise direta de amostras com o mínimo de pré-tratamento, (MELLO, 2012) além disso, é uma técnica simples, rápida, de baixo custo de análise, não destrutiva, e seus espectros são de simples interpretação. A técnica permite a análise multielementar do sódio ao urânio, possibilita análise qualitativa e quantitativa, pode operar com amostras líquidas ou sólidas, e possui alta precisão e alta exatidão (NAGATA et. al, 2001). Um dos inconvenientes desta análise é o alto limite de detecção, o efeito matriz e as interferências espectrais. Estes últimos foram contornados com correções matemáticas utilizando padrão para calibração, e foi feita a escolha de uma linha espectral alternativa para os analitos de interesse, com o intuito de contornar as interferências espectrais (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; NAGATA et. al., 2001).

Muitos trabalhos reportados na literatura têm utilizado a técnica da Fluorescência de Raios X (XRF) para realizar determinações em amostras de plantas e vegetais. Queralt (2005) dirigiu seus estudos para a determinação quantitativa de elementos essenciais e traços presentes em plantas medicinais utilizando uma combinação das técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF) e Plasma Indutivamente Acoplado (ICP), sendo possível determinar quantitativamente a presença de 17 elementos (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Pb).

Gupta (2011) investigou a absorção elementar em couve-flor através da técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF). Em seu estudo a técnica EDXRF foi induzida por radioisótopos de ^{109}Cd em amostras de couve-flor que consistem na flor, nas folhas e no solo radicular associado. Os resultados sugeriram que se comparadas as concentrações elementares nos solos radiculares e nas folhas das amostras de Cu, Zn e Pb, independentemente do tipo de solo as concentrações destes elementos seriam similares na parte da flor comestível de todas as amostras. Além destes, muitos outros trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de investigar a composição de amostras vegetais utilizando a Fluorescência de Raios X, entretanto, observa-se um número ínfimo de trabalhos que reportam a aplicação de métodos matemáticos como o método de Parâmetros Fundamentais para correção do efeito de matriz existente em amostras vegetais utilizando a técnica de EDXRF, e esta foi uma das motivações para o desenvolvimento desta pesquisa.

2.4 Método de Parâmetros Fundamentais

Em decorrência dos efeitos de absorção e intensificação do sinal analítico conhecidos como efeito matriz, a medida da intensidade de emissão dos raios-X característicos do elemento de interesse geralmente não se correlaciona linearmente com sua concentração. Sendo assim, como os efeitos interelementares são inevitáveis quando amostras complexas são analisadas por FRX, vários métodos de correção deste efeito foram propostos. Dentre os métodos de correção matemática mais importantes, considerando os coeficientes de influência e a calibração multivariada, se encontra o método de parâmetros fundamentais, escolhido à priori para este estudo por dispensar a necessidade de realização de curvas de calibração.

O método de parâmetros fundamentais (MPF) é um método matemático de correção de efeito matriz que permite calcular a composição analítica de uma amostra, a partir da medida da intensidade da linha de emissão do analito e de valores Tabelados de três parâmetros fundamentais: distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa), e rendimento de fluorescência. Sua metodologia consiste em resolver

um conjunto de equações para o cálculo das intensidades fluorescentes como função das frações de massa dos elementos amostrais; dos parâmetros geométricos, tal como a distribuição espectral do feixe excitante envolvido e dos parâmetros fundamentais, à exemplo da excitação do tubo de raios-X, tidos como elementos chaves do método (KITOV, 2001; SHERMAN, 1955).

A Equação 1 mostra a expressão matemática necessária para aplicação do MPF, considerando-se a excitação da amostra através de uma radiação monocromática. Utilizando-se fonte policromática na análise de amostras multicomponentes, a expressão torna-se bastante complexa, o que leva à utilização de recursos computacionais (NAGADA; BUENO, 2001).

$$I_L = I_0 \omega_A g_L \frac{r_A - 1}{r_A} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{C_A \mu_A(\lambda_{prim}) \cos \sec \varphi}{\mu_M(\lambda_{prim}) \cos \sec \varphi + \mu_M(\lambda_L) \cos \sec \psi} \quad (1)$$

Na Equação 1 estão presentes os seguintes termos:

I_L - Intensidade da linha do analito A;

I_0 - Intensidade do feixe primário em efetivo comprimento de onda λ_{prim} ;

λ_{prim} - Efetivo comprimento de onda dos raios-X primário;

λ_L - Comprimento de onda da linha do analito A;

ω_A - Rendimento de fluorescência do elemento A;

g_L - Valor fracional da linha L do analito em sua série;

r_A - Razão do bordo de absorção do elemento A;

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

C_A - Concentração do elemento A;

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

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

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

φ - Ângulo de incidência do feixe primário;

ψ - Ângulo de saída do feixe fluorescente;

O método de parâmetros fundamentais assume que a amostra é homogênea, apresenta espessura infinita e tem uma superfície razoavelmente plana. Em seus cálculos para que a radiação policromática fosse considerada, Shiraiwa e Fujino (1966) derivaram fórmulas para o cálculo das intensidades de fluorescência primária, secundária e terciária e realizaram cálculos utilizando as fórmulas por eles derivadas e experimentos para ligas binárias de Ni-Fe e Fe-

Cr, à fim de confirmarem seus cálculos. A fim de conhecerem também a magnitude relativa dos raios-X fluorescentes primários, secundários e terciários; eles realizaram cálculos para algumas ligas de Ni-Fe-Cr e, nestes cálculos, levaram também em conta a distribuição de intensidade contínua dos raios X excitante. Por fim, os resultados apontaram para a concordância de seus resultados teóricos e experimentais. Assim, eles concluíram que a estimativa teórica da intensidade dos raios-X fluorescentes emitidos a partir de amostras de várias composições é possível.

Shiraiwa e Fujino (1996) avaliaram ainda em sua teoria os efeitos de matriz, tais como os efeitos de absorção e intensificação do sinal analítico e confirmaram ainda que os raios X fluorescentes secundários eram significantes e assim não podiam ser negligenciados nos cálculos (KATAOKA, 1989).

A aplicação do método de Parâmetros Fundamentais envolve duas etapas fundamentais: a calibração e a quantificação. Na calibração, a Equação é utilizada para previsão da intensidade das linhas característica do padrão de calibração para o espectrômetro em que as medidas estão sendo realizadas. As intensidades teóricas calculadas são relacionadas com as intensidades medidas, sendo que as intensidades medidas são corrigidas para cada linha característica. Já na etapa da quantificação, estima-se primeiramente uma composição aproximada da amostra considerando-se a intensidade relativa das linhas de emissão detectadas para cada elemento presentes na matriz e estimando que a intensidade total emitida corresponde a uma composição de 100% ou qualquer outra próxima deste valor se os constituintes secundários forem ignorados (CRISS; BIRKS, 1968). Assim um programa calcula as intensidades que deveriam ser observadas para a composição assumida, comparando-as com os valores medidos, faz o ajuste da composição estimada e calcula o novo conjunto de intensidades esperadas. Este processo é conhecido como processo iterativo e este é repetido até que a suposta composição dê um conjunto de valores muito próximos em relação às intensidades dos raios-X calculados e medidos com apenas uma pequena margem de erros. Deste modo a composição aceita é aquela que contém o último conjunto de valores que mais se aproximam das intensidades medidas (CHRISTENSEN; PIND, 1981; SITKO, 2008; 2009).

Criss e Birks (1968) demonstraram a viabilidade da determinação quantitativa de ligas de Fe-Ni-Cr através da metodologia de coeficientes de influência empírico. Os algoritmos que deram origem aos coeficientes empíricos derivam do algoritmo linear que também deu origem ao algoritmo fundamental dos parâmetros fundamentais. Para os coeficientes empíricos, as equações 2 à 5 mostram os principais algoritmos envolvidos em sua formulação e também para a formulação dos parâmetros fundamentais.

Algoritmo Linear:

$$C_i = K_i \cdot I_i = \frac{1}{I_{(i)}} \cdot I_i = R_i \quad (2)$$

Algoritmo Lachance-Traill:

$$C_i = R_i (1 + \sum_j a_{ij} C_j) \quad (3)$$

Algoritmo Claisse-Quintin:

$$C_i = R_i [1 + \sum_j (a_{ij} + a_{ijj} C_M) C_j + \sum_j \sum_{k>j} a_{ijk} C_j C_k] \quad (4)$$

Algoritmo Fundamental (Proposto por Rousseau):

$$C_i = R_i \frac{1 + \sum_j a_{ij} C_j}{1 + \sum_j \varepsilon_{ij} C_j} \quad (5)$$

Estes coeficientes empíricos são definidos experimentalmente (análise de regressão) e são derivados de aproximações das equações fundamentais. Neste sentido, foi escolhido para a correção do efeito matriz, neste estudo, o algoritmo linear, devido à ausência dos parâmetros instrumentais (geométricos, em especial) necessários para os cálculos dos parâmetros fundamentais. Esta fora uma alternativa encontrada para a realização da quantificação de amostras, onde um padrão de calibração semelhante à matriz da amostra desconhecida deve ser utilizado para os cálculos que relacionam suas intensidades líquidas recolhidas pelo equipamento onde a análise foi efetuada. Esta pode ser uma alternativa para minimizar o efeito matriz em fibras vegetais, que possuem uma alta complexidade estrutural e tendência à heterogeneidade, sendo este um grande desafio para a análise direta por EDXRF destas amostras em estado sólido. Esta limitação justifica a importância da aplicação

do algoritmo linear derivado do Método de Parâmetros Fundamentais para a correção do efeito matriz, já que este efeito se faz presente nas amostras sólidas analisadas diretamente por EDXRF. Além disso, até então, ainda não foram encontrados trabalhos reportados na literatura sobre a utilização deste algoritmo para correção de efeito matriz em amostras complexas utilizando os coeficientes empíricos. A maioria dos trabalhos se baseiam nestes estudos para ligas metálicas bi ou trielementares considerando o mínimo de complexidade da matriz (ROUSSEAU, 2013; WEGRZYNEK, 1998; (NAGADA;BUENO, 2001).

3.0 METODOLOGIA

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Ambientais (LPA) no Centro de Pesquisas em Ciências e Tecnologias das Radiações (CPq CTR). Para a análise das concentrações de Pb e Ni nas amostras de fibras vegetais, fez-se necessária uma etapa de preparação adequada das amostras para posterior leitura no Espectrômetro de EDXRF, uma segunda etapa de análise dos espectros qualitativos das fibras vegetais para avaliar as possíveis interferências espectrais. E, posteriormente, construir as curvas de calibração de análise direta à fim de evidenciar o efeito de matriz nestas fibras a fim de, realizar as correções do efeito de matriz através do algoritmo linear do método de parâmetros fundamentais. Por fim, foi avaliado o comportamento do modelo de correção do efeito matriz com base nos resultados obtidos experimentalmente por MIP OES e previstos pelo modelo do algoritmo linear do MPF.

3.1 Preparação das amostras de fibras vegetais

As matrizes vegetais coletadas para a pesquisa foram escolhidas por serem abundantes na região Sul da Bahia, e algumas até endêmicas, como é o caso da fibra de piaçava. Além desta, as demais fibras selecionadas foram as fibras de coco, eucalipto e baronesa. A coleta foi realizada na região Sul da Bahia devido à maior disponibilidade destas espécies.

Inicialmente, estas amostras foram levadas à estufa com temperatura já programada em $(100 \pm 2) ^\circ\text{C}$, onde estas permaneceram por 3h. Após a

secagem prévia, as amostras foram armazenadas para posterior moagem (MARGUÍ, 2009).

A moagem das amostras foi realizada num moinho de facas com peneiramento inicial de 2,0 mm.

3.1.1 Determinação do teor de umidade das fibras vegetais

A determinação do teor de umidade das fibras vegetais é de extrema relevância já que deve ser considerada a massa seca das amostras. Para determinar o teor de umidade de cada uma das fibras estudadas, as amostras de fibras vegetais, pré-tratadas e previamente moídas, de massa fixada em $(0,500 \pm 0,001)$ g foram submetidas a uma temperatura de (103 ± 2) °C, numa estufa por pelo menos 3 h, temperatura ideal para a remoção de grande parte da umidade presente nas amostras. Após a secagem na estufa, as fibras foram encaminhadas para um dessecador, a fim de que houvesse um resfriamento até a temperatura ambiente para que fosse possível realizar a medição de seu peso. Este procedimento foi repetido até a massa da amostra chegar a um peso constante. As análises foram realizadas em quintuplicata para cada uma das fibras individualmente.

As fibras utilizadas foram às fibras de baronesa, coco, eucalipto e piaçava.

Para o cálculo da porcentagem de umidade de cada fibra foi utilizada a Equação 6, onde H simboliza o teor de umidade expresso em porcentagem, P_{Ar} representa o peso das fibras secas ao ar em gramas (temperatura ambiente) e P_{Estufa} representa o peso da fibra após secagem na estufa em gramas (MARHOL, 1982).

$$H = \frac{P_{Ar} - P_{Estufa}}{P_{Ar}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

3.1.2 Determinação da massa específica das fibras vegetais

Neste experimento, a determinação da massa específica contribuiu posteriormente para que fosse definida a massa das amostras que deveriam ser utilizadas nas análises por EDXRF. As fibras utilizadas neste estudo foram fibra de baronesa, coco, piaçava, eucalipto. Estas foram previamente secas

numa estufa à 103° C e acondicionadas num dessecador antes de realizar o experimento, com a finalidade de controlar a umidade destas. Com o auxílio de uma proveta de 10 mL foram colocadas na mesma água destilada até que sua marca alcançasse a marca dos 5 mL.

De acordo com a fisiologia de cada fibra tal com a sua capacidade de absorção do líquido presente na proveta, foram ajustadas então as respectivas massas que deveriam ser pesadas de cada uma delas individualmente a fim de que fosse possível observar variações razoáveis de volume na superfície. Sendo assim, a partir da observação do comportamento destas fibras no decorrer deste experimento foram definidos para a fibra de baronesa uma massa de (0,200 ± 0,001) g, fibra de coco, (0,300 ± 0,001) g, fibra de eucalipto, (0,400 ± 0,001) g e piaçava, ambos (0,500 ± 0,001) g. Esta massa foi devidamente acrescida à proveta contendo 5 mL de água destilada e após um período de 24h, a medida da variação do volume foi então possível. Este experimento foi repetido em quintuplicata para cada fibra individualmente. O cálculo da massa específica foi realizado através da Equação 7, onde “m” representa a massa específica das fibras, m_{fibra} é a massa pesada da fibra para o estudo e variação do volume corresponde à variação do volume observado com a adição da fibra à proveta contendo 5 mL de água destilada (MARHOL, 1982).

$$m \text{ (g cm}^{-3}\text{)} = \frac{m \text{ fibra (g)}}{\text{variação do volume (cm}^3\text{)}} \quad \text{(Equação 7)}$$

3.2 Determinação do tamanho de partícula e massa para análise

Baseou-se tanto na literatura de Omote e colaboradores (1995) quanto na de Marguí e colaboradores (2009) para definição do tamanho de partícula mais apropriada para análise de matrizes vegetais. De acordo com seus estudos realizados com amostras vegetais para este tipo de amostra, os efeitos de segregação e tamanho de partícula são considerados relativamente pequenos. Segundo estas referências, quando o tamanho de grão é ≤ 25 mesh (0,71 mm de abertura, 710 μm), a intensidade de raios-X medida torna-se constante, demonstrando assim que em tamanhos de partícula inferiores que este ou iguais a este, não existe diferença significativa entre as respostas encontradas. Sendo assim, utilizou-se uma peneira de malha de 325 mesh

(0,04 mm de abertura) disponível em laboratório, para a realização deste experimento, considerando estas referências reportadas na literatura.

A quantidade em massa escolhida para a análise das fibras vegetais baseou-se em suas respectivas massas específicas. Pois foi observado que, devido às diferenças de densidade de cada fibra, algumas quantidades em massa estabelecidas para análise de intensidade da radiação, extrapolavam os limites do recipiente de análise do espectrômetro de EDXRF, inviabilizando a análise para todas as fibras. Sendo assim, concluiu-se a partir das diferentes quantidades em massa testadas no suporte de análise de EDXRF realizada para cada uma das fibras, que a quantidade média de massa pesada mais apropriada para a análise de cada tipo de fibra (coco, eucalipto, baronesa, piaçava) seria $(0,500 \pm 0,001)$ g. Com esta quantidade, as fibras nem alcançavam o máximo de altura do suporte de análise de EDXRF, nem representariam um mínimo em sua porção. O suporte possui formato cilíndrico com uma altura de 2,85 cm, diâmetros internos 2,78 cm e externo 3,44 cm, possuindo em sua parte inferior uma película de polipropileno por onde os raios-X atravessam alcançando a amostra e na parte superior uma tampa para o isolamento da amostra do meio externo.

3.3 Caracterização das fibras vegetais

3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

O espectro infravermelho (IV) foi obtido a partir das fibras vegetais in natura, onde se objetivava verificar os principais grupos funcionais presentes sua estrutura. Para isso foram pesados 0,001 g das fibras in natura (massa seca) e misturados com $(0,100 \pm 0,001)$ g de KBr e prensados em forma de pastilha apropriada, para ser analisada pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), sendo o equipamento utilizado do modelo i S10 da Thermo Scientific Nicolet.

3.3.2 Difratomia de raios X (DRX)

O objetivo do ensaio foi revelar a estrutura cristalina das fibras vegetais e material de referência de folha de pinheiro a fim de caracterizá-los quanto ao seu ordenamento estrutural, expresso através do índice de cristalinidade (IC), cálculo desenvolvido por Segal e colaboradores (1959), onde o percentual de

celulose cristalina é determinado subtraindo a intensidade máxima da difração ($22^\circ < 2\theta < 23^\circ$) que representa o material cristalino (I_{002}), da intensidade mínima da difração ($2\theta = 18^\circ$) que representa o material amorfo (I_{am}), deste resultado será extraída a razão pela intensidade máxima da difração do material cristalino (I_{002}) e por fim multiplicado por 100 para obtenção do percentual. Esses ensaios foram realizados no equipamento MiniFlex 600 da marca Rigaku numa faixa de ângulos (2θ) variando entre 5° a 65° . As condições aplicadas ao tubo de raios X foram 40 kV de voltagem e 30 mA de corrente, com fonte de radiação CuK – Beta.

3.4 Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

O Espectrômetro utilizado nas análises foi o de Fluorescência de Raios-X por Dispersão Energia, Minipal 4 da PANalitycal, equipado com 12 posições, um acessório de gás hélio para análises de líquidos, ânodo do tubo de raios-X de ródio, janela de berílio com espessura de $13\ \mu\text{m}$ e detector de Si PIN, potência máxima de 9 W, corrente de 1 a $1000\ \mu\text{A}$ e voltagem de 4 a 30 kV, filtros de Kapton ($50\ \mu\text{m}$), Al fino ($50\ \mu\text{m}$), Al ($200\ \mu\text{m}$), Mo ($100\ \mu\text{m}$) e Ag ($100\ \mu\text{m}$).

3.5 Tempo de análise

Para avaliar o tempo de incidência da radiação nas amostras de fibras vegetais, utilizou-se o material de referência certificado de elementos traço em folha de pinheiro (SRM 1575a - Pine Needles - NIST). Como esta amostra de material certificado vegetal era de elementos traço, os elementos de interesse Ni e Pb estavam presentes em concentrações traço, tão baixas que poderiam inviabilizar a leitura no espectrômetro de EDXRF, uma vez que este equipamento possui um alto limite de detecção. Entretanto, o manganês (Mn) presente também no material de referência, se fazia presente numa concentração bastante elevada e possivelmente detectável pelo equipamento. De acordo com os dados certificados, havia na amostra de folha de pinheiro $(488 \pm 28)\ \text{mg kg}^{-1}$ de manganês. Como o intuito era o de estudar o tempo de incidência de radiação numa amostra vegetal a fim de que fosse alcançada a melhor resposta analítica, utilizou-se a linha $K\alpha$ de energia 5,849 keV,

majoritária e representativa do Mn (manganês) presente numa concentração detectável e livre de interferentes, no material de referência certificado. Os tempos de análise foram avaliados de 1 a 5 min e foram realizadas 10 replicatas instrumentais em cada tempo.

3.6 Análise Qualitativa

Com o intuito de investigar os elementos que fazem parte da composição da amostra de fibra vegetal em toda sua magnitude foram realizadas para cada uma das fibras estudadas análises qualitativas de seus espectros. Para isso a amostra foi previamente seca, peneirada (325 mesh) e pesada 0,5g e foi adicionada no suporte do instrumento para posterior varredura dos elementos presentes. As análises foram realizadas utilizando filtros de <Ni-Ag>, com energias 30 KV, 300 μ A e ar atmosférico e filtros de <Cl-V> de alumínio fino, com energias 12kV, 550 μ A nas linhas principais para cada elemento.

A análise de cada espectro foi realizada considerando as linhas principais específicas dos elementos que poderiam interferir nos elementos de interesse e suas contagens.

3.7 Análise Quantitativa

3.7.1 Curvas de análise direta para Ni e Pb construídas com as fibras vegetais em estudo e com matriz de referência de folha de pinheiro

As curvas de calibração foram construídas para as fibras de coco, baronesa, eucalipto, piaçava e para a matriz de referência de folha de pinheiro. No caso das fibras vegetais, estas foram secas, moídas e peneiradas. Posterior ao pré-tratamento das fibras foram pesados 0,5 g destas amostras em béqueres de 50 mL, onde foram colocados previamente 5 mL de água destilada para facilitar a distribuição dos metais pelas amostras quando acrescida a solução padrão destes metais.

As curvas de calibração foram construídas nas concentrações dos padrões de Ni e Pb de 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mgkg^{-1} . Posterior à esta etapa, os béqueres contendo as fibras pesadas e

contaminadas com Ni e Pb nas concentrações relatadas anteriormente, foram encaminhadas para a estufa para secagem à 100 °C, com o intuito de remover toda a água à fim de que os metais Ni e Pb ficassem adsorvidos nas amostras vegetais. A secagem foi realizada após as amostras terem sido deixadas em contato com a solução bielemtar (Pb e Ni) durante a noite, e foram deixadas cerca de 1 hora na estufa. Após resfriamento, o material foi recolhido para o suporte de análise de EDXRF. As medições foram realizadas em triplicata.

Os constituintes da matriz vegetal celulósica de referência e suas respectivas composições certificadas pelo NIST são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do material de referência certificado NIST – Trace elements in Pine Needles 1575a, fração em massa (mg kg^{-1}).

Elementos	Composição (mg kg^{-1})	Método	Elementos	Composição (mg kg^{-1})	Método
Al	580 ± 30	INAA, ICP-AES	K	0,417 ± 0,007	INAA, PGAA, ICP-AES
As	0,039 ± 0,002	INNA	Rb	16,5 ± 0,9	ICP-MS, INAA
Ba	6,0 ± 0,2	INNA, ICP-MS	Sc	0,0101 ± 0,0003	INNA
B	9,6 ± 0,2	PGAA	Se	0,099 ± 0,004	INNA
Cd	0,233 ± 0,001	ICP-MS, RNAA	Na	63 ± 1	INAA
Ca	0,25 ± 0,01	INNA, ICP-MS	Zn	38 ± 2	INNA, ICP-AES
Ce	0,11	INNA	Cr	0,3 – 0,5	INNA, ICP-MS, ICP-AES
Cs	0,283 ± 0,009	INAA	Fe	46 ± 2	INAA, ICP-AES
Cl	421 ± 7	PGAA, INAA	Mn	488 ± 12	INAA
Co	0,061 ± 0,002	INAA	Hg	0,0399 ± 0,0007	CV-ID-ICP-MS
Cu	2,8 ± 0,2	RNAA, ICP-AES	Ni	1,47 ± 0,10	ICP-MS
Pb	0,167 ± 0,015	ICP-MS	P	0,107 ± 0,008	RNAA, ICP-AES
Mg	0,106 ± 0,017	INAA, ICP-AES		-	-

Fonte: Certificado de Análise, NIST, Standard Reference Material 1575a, onde os métodos utilizados foram a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES: *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*), Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*), Análise de Ativação Instrumental de Nêutrons (INNA – *Instrumental neutron activation analysis*), Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado associado ao Vapor Frio e Diluição de Isótopos (CV ID-ICP-MS: *Isotope dilution, cold vapor, inductively coupled plasma mass spectrometry*), Análise de ativação rápida de raios-gama

(PGAA: *Prompt gamma-ray activation analysis*) e Ativação Radioquímica de nêutrons (RNAA: *Radiochemical neutron activation*).

3.7.2 Limite de detecção e quantificação para EDXRF

Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com as equações 8 e 9, onde foram considerados variáveis instrumentais utilizadas na correção do efeito matriz pelo MPF, sendo estas K que é a sensibilidade expressa em cps/ppm; B o background (média dos valores dos brancos da amostra) e t o tempo de incidência da radiação x na amostra (MELQUÍADES, 2007; PYTLAKOWSKA; SITKO, 2013).

$$LD = \frac{3}{K} \sqrt{\frac{B}{t}} \quad \text{Equação 8}$$

$$LQ = \frac{10}{K} \sqrt{\frac{B}{t}} \quad \text{Equação 9}$$

3.8 Correção do efeito matriz com a equação de calibração baseada no algoritmo linear do Método de Parâmetros Fundamentais

3.8.1 Calibração com um único padrão

A correção do efeito matriz presente nas fibras vegetais *in natura* foi feita com base no algoritmo linear que anos mais tarde deu origem ao algoritmo fundamental (Parâmetros Fundamentais) descrito por Criss e Briks em 1968. Este mesmo algoritmo linear pode ser também adaptado para análises de rotina de acordo com Rousseau (2013), onde calibrações são realizadas considerando um ou mais padrões com matrizes próximas da amostra a ser corrigida, neste caso matrizes celulósicas, uma vez que para este cálculo, espécimes do analito puro nem sempre se encontram disponíveis (fibras vegetais contendo apenas o analito como constituinte).

Sendo assim, baseando-se em Rousseau (2013), utilizou-se o seguinte algoritmo linear:

$$C_i = K_i \cdot I_i \cdot M_{is} \quad (10)$$

Onde C_i representa a concentração do analito “i” na amostra (ppm), K_i o fator de calibração da curva (cps^{-1}), I_i a intensidade líquida medida do analito (cps), e M_{is} o fator de correção do efeito matriz em dada intensidade do analito na amostra (ppm).

Neste algoritmo, o fator K da Equação 10, pode ser substituído por:

$$K_i = \frac{1}{I_{(i)}} \quad (11)$$

Onde $I_{(i)}$ representa a intensidade medida do analito “i” numa amostra pura em contagens por segundo (cps).

Deste modo, a Equação 10 pode ser então reescrita como mostra a Equação 12.

$$C_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} \cdot M_{is} \quad (12)$$

Como dito anteriormente, numa situação ideal, a amostra considerada o padrão deveria ser aquela que contivesse apenas o analito de interesse, como por exemplo, amostras padrões de ligas metálicas, para o qual, grande parte destes algoritmos foram testados à priori. Entretanto, como neste caso, serão corrigidas amostras de fibras vegetais, com composição desconhecida e complexa, não há disponibilidade de amostras de fibras vegetais contendo em sua composição apenas o analito puro. Para solucionar este inconveniente, são utilizados padrões semelhantes às amostras desconhecidas que se deseja quantificar. Neste caso, utilizou-se o material de referência certificado de folha de pinheiro NIST – Trace elements in Pine Needles 1575a, onde a composição de seus constituintes se encontravam à nível traço reduzindo as ocorrências de efeito matriz na mesma, e onde também foi possível considerar semelhanças com as fibras escolhidas, por este ser um material celulósico.

Com o uso de um padrão semelhante à amostra desconhecida, a Equação 12 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C_i = \frac{I_i}{I_{i(\text{padrão})}} \cdot \frac{I_{i(\text{padrão})}}{I_{(i)}} \cdot M_{is} \quad (13)$$

Onde $I_{i \text{ (padrão)}}$ representa a intensidade líquida medida do analito “i” num padrão selecionado semelhante à amostra desconhecida a ser analisada.

A Equação 13 pode ainda ser reorganizada da seguinte forma:

$$\frac{I_i}{I_{i \text{ (padrão)}}} \cdot M_{is} = \frac{I_{(i)}}{I_{i \text{ (padrão)}}} \cdot C_i \quad (14)$$

A Equação 14 tem a forma geral da equação da reta:

$$Y_i = m_i \cdot X_i \quad (15)$$

Onde Y_i é o mesmo que $\frac{I_i}{I_{i \text{ (padrão)}}} \cdot M_{is}$, m_i é $\frac{I_{(i)}}{I_{i \text{ (padrão)}}}$, não possuindo unidade de medida e X_i é C_i .

O fator de correção do efeito matriz, M_{is} é calculado a partir da composição do padrão escolhido, e neste caso, pode ser calculado como mostrado na equação 16.

$$M_{is} = \frac{C_{i(\text{padrão})}}{K_{i(\text{padrão})} \cdot I_i} \quad (16)$$

O fator M_{is} é calculado para cada analito na amostra e necessita dos fatores de calibração K_i que são obtidos a partir das curvas de calibração do padrão dentro de uma dada faixa de trabalho escolhida, sua unidade de medida depende da concentração e é dada em ppm, neste caso. Estes fatores de calibração também são extraídos das curvas de análise direta das amostras de fibras vegetais e são também são levadas em consideração nos cálculos deste algoritmo.

Sendo assim, obtendo-se o valor da inclinação m_i é possível rearranjar a Equação 17, e cada concentração C_i das amostras de fibras vegetais é calculada com:

$$C_i = \frac{1}{m_i} \cdot \frac{I_i}{I_{i \text{ (padrão)}}} \cdot M_{is} \quad (17)$$

Como através dos espectros qualitativos das fibras *in natura* e do material de referência certificado observou-se que o background se mostrou constante, a correção da intensidade bruta para a radiação de fundo pôde ser negligenciada. Segundo Grieken (2002), nestas circunstâncias a taxa de contagem bruta (ou intensidade) pode ser utilizada com igual sucesso como a intensidade líquida para a determinação da composição da amostra. Isso geralmente é comum entre matrizes semelhantes, neste caso, matrizes celulósicas.

Para avaliar se a distribuição dos pontos das curvas das amostras corrigidas pelo algoritmo fundamental apresenta diferença significativa quando comparada com a distribuição dos pontos das curvas do padrão para Ni e Pb, foi realizado o teste de Kolmogorov-Smirnov, com 95% de confiança, com o auxílio do pacote estatístico STARTGRAPHICS plus.

3.9 Avaliação da metodologia com base no comportamento do modelo de correção do efeito matriz

Para a avaliação da correção do efeito matriz fez-se necessária à escolha da curva de análise direta que apresentara melhores resultados com a aplicação da correção do efeito matriz nas curvas para ambos os metais, Ni e Pb.

A avaliação da metodologia de aplicação do método de correção do efeito matriz foi realizada utilizando triplicatas de três diferentes concentrações de Pb e Ni na fibra de coco, previamente contaminada com cerca de 20, 100 e 180 mg kg⁻¹ destes metais, de acordo com a metodologia descrita na sessão 3.7.1. Posteriormente foram realizadas a análise direta destas amostras na curva da fibra de coco e a correção do efeito matriz pelo algoritmo linear baseando-se nas intensidades líquidas destas amostras, obtidas com a EDXRF. As concentrações das amostras obtidas através da correção do efeito matriz EDXRF foram comparadas com os resultados obtidos pela Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) utilizando o teste “t” estatístico, a fim investigar se haveria diferença significativa entre os valores experimentais e previstos pelo algoritmo. A partir da análise do teste t avaliou-se o quanto este resultado expressava o comportamento gráfico do modelo de correção do efeito matriz.

3.9.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP AES)

O Espectrômetro utilizado nas análises foi o de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas, MP-AES 4200, *Agilent Technologies*, equipado com um sistema de introdução de amostra multimodal (MSIS), o software MP Expert realiza a otimização da pressão de nebulização e a altura de visualização do plasma automaticamente.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação das fibras vegetais para análise direta por espectrometria de EDXRF

4.1.1 Propriedades físicas das matrizes vegetais: teor de umidade e massa específica

Os resultados obtidos para cada uma das matrizes vegetais que foram utilizados no cálculo do teor de umidade e na massa específica se encontram no apêndice nas Tabelas enumeradas de 28 a 35. A Tabela 3 desta sessão traz apenas os valores já calculados.

Tabela 3 - Teor de umidade e massa específica das matrizes vegetais

Matrizes vegetais	Teor de umidade (%)	Massa específica (g cm ⁻³)
<i>Fibra de eucalipto</i>	8,0720 ± 0,5580	2,0000 ± 0,0002
<i>Fibra de coco</i>	7,0077 ± 0,3609	1,5000 ± 0,0003
<i>Fibra de baronesa</i>	7,5387 ± 0,3321	1,0005 ± 0,0003
<i>Fibra de piaçava</i>	10,1703 ± 0,2042	1,2500 ± 0,0001

A Tabela 3 traz as propriedades físicas das matrizes vegetais estudadas, tal como a capacidade destas de absorver umidade do ambiente, o que acarreta num cuidado ainda maior para o acondicionamento de algumas destas amostras, e a massa específica (densidade) de cada uma delas, a fim de que seja possível visualizar aspectos como o seu grau de leveza, ou seja, a quantidade em massa que esta pode representar de acordo com as características de sua composição química e seu arranjo estrutural.

O teor de umidade (%) destas matrizes varia de acordo com o tipo de matriz, dentre todas as fibras, a que possui o teor de umidade mais

elevado é a fibra de piaçava com 10,17%. Em geral, todas as fibras vegetais são muito semelhantes, pois os constituintes de sua composição química são a celulose, polioses e a lignina, além de outras substâncias de menores proporções (CARVALHO, 2005). A composição química das moléculas destes constituintes em suas estruturas possibilitam interações com moléculas de água, sendo assim, pode-se dizer que as fibras vegetais em sua grande maioria são tanto higroscópicas quanto hidrofílicas, tendo afinidade por moléculas de água presentes no meio em que elas se encontram, principalmente quando expostas a ambientes úmidos, sendo necessário então, acondicioná-las em locais onde seja possível controlar a umidade do ambiente (SPINACÉ, 2009). Elevações indesejadas no teor de umidade da matriz vegetal podem comprometer a integridade da mesma e conseqüentemente acarretar em sérios problemas nas etapas experimentais posteriores.

Quanto à massa específica das matrizes vegetais em estudo, pode-se observar que de todas as matrizes, a fibra de eucalipto se destaca por possuir a massa específica mais elevada, $(2,0000 \pm 0,0002) \text{ g cm}^{-3}$. Ao contrário desta, a fibra de baronesa possui a mais baixa massa específica de todas as matrizes, $(1,0005 \pm 0,0003) \text{ g cm}^{-3}$. As demais matrizes possuem suas massas específicas variando entre 1,25 e $1,5 \text{ g cm}^{-3}$.

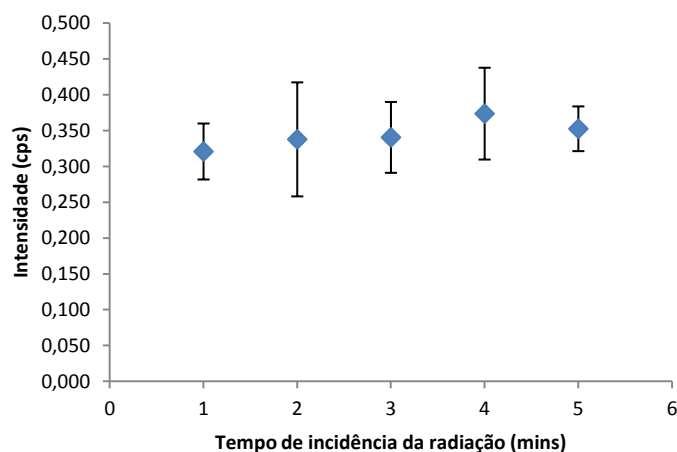
A massa específica de todo e qualquer sólido é característica para cada sólido, como foi possível observar na Tabela 3 através das variações de massa específica entre as próprias fibras vegetais. Isto se deve a dois fatores, que como dito anteriormente, são a composição química e o arranjo estrutural dos seus componentes químicos. No caso de cada uma das matrizes vegetais, presentes na Tabela 3, que possuem os mesmos constituintes químicos, celulose, hemicelulose e lignina, ainda que pouco retratada na literatura as variações entre suas massas específicas, a principal hipótese seria que estas variações na massa específica de uma matriz pra outra se devem muito provavelmente à porcentagem de cada um destes constituintes na fibra, pois de acordo com a literatura, variações nas porcentagens de celulose, hemicelulose, e lignina modificam uma série de características, sendo estas, a resistência, tenacidade (absorção de energia até ruptura das

fibras), rigidez, densidade etc. A outra hipótese, ainda relacionada à anterior, seria a variação do arranjo das fibrilas de um tipo de fibra pra outra, resultando em fibras mais leves/pesadas que outras (MWAIKAMBO, 2006).

4.1.2 Determinação do tempo de análise (incidência da radiação)

De acordo com os resultados obtidos, representados na Figura 5, nos tempos estudados de 1 a 5 min, foi possível observar que a resposta variou dentro do intervalo de 1 a 3 min e de 3 a 5 min. Como era de se esperar, com o aumento do tempo de incidência de radiação na amostra houve um aumento da intensidade da resposta analítica. Entretanto, este aumento não foi linear, oscilando ao decorrer do tempo de análise e tendendo a ser constante a partir de 4 min. Foi realizado o teste Duncan de múltiplas variáveis, utilizando o programa de estatística Statgraphics, para observar a diferença entre as médias (experimento realizado contendo 10 replicatas), e chegou-se a conclusão de que as diferenças entre as médias observadas no gráfico em cada tempo de análise entre si, não foram significativas, ou seja, as variações observadas não foram estatisticamente significativas. Sendo assim, o tempo escolhido para análise fora o menor, 1 min, já que a diferença entre as médias das intensidades (cps) no tempo de 1 a 5 min não foram significativas.

Figura 5 - Tempo de análise do material de referência certificado (SEM 1575a – Pine Needles – NIST) com desvio padrão, para a linha $K\alpha$ do manganês (Mn).



A avaliação do tempo de incidência da radiação numa amostra de material vegetal pode ser realizada com outras linhas representativas de outros elementos na amostra, contanto que esta linha esteja livre de interferências espectrais. Como dito anteriormente, a intensidade da resposta analítica sempre tenderá à acompanhar o tempo de incidência da radiação, se esta resposta aumentar será devido à um maior tempo de incidência da radiação, entretanto, como estatisticamente as diferenças entre as médias avaliadas não variaram significativamente, o menor tempo, para quaisquer linha espectral livre de interferentes e representativa de quaisquer elementos escolhidos para este tipo de avaliação, será priorizado (SKOOG; HOLLER, 2002).

4.1.3 Tamanho de partícula e massa das fibras vegetais

Para o tamanho de partícula e massa de pesagem para análise, foram escolhidos respectivamente 325 mesh e $(0,500 \pm 0,001)$ g para as fibras vegetais estudadas pois, de acordo com a literatura, para tamanhos de partícula menores ou iguais a 25 mesh, as respostas analíticas são constantes, como referencia Omote (1995) e Marguí (2009) em seus estudos.

No estudo da quantidade em massa de amostra que deve ser pesada e utilizada na análise por EDXRF, como já se sabe que a intensidade da resposta analítica tende a aumentar com o aumento da quantidade em massa da fibra contaminada até certo limite, foi preciso apenas estabelecer uma quantidade média em massa com a qual seria possível valorizar um máximo de intensidade do sinal analítico sem extrapolar os limites do recipiente, respeitando a massa específica de cada uma das fibras em estudo, uma vez que fibras como baronesa $(1,000 \pm 0,001)$ g cm^{-3} são mais leves e fibras de eucalipto $(2,000 \pm 0,001)$ g cm^{-3} mais pesadas observou-se qualitativamente que se com $(1,000 \pm 0,001)$ g de amostra de fibra de baronesa o suporte teria extrapolado, tomando como parâmetro a mesma, devido a sua leveza, considerou-se apropriado a utilização de $(0,500 \pm 0,001)$ g para esta e as demais fibras. Sendo assim, estimou-se então uma quantidade média de $(0,500 \pm 0,001)$ g de amostras de fibras vegetais que deveriam ser pesadas e utilizadas para a análise.

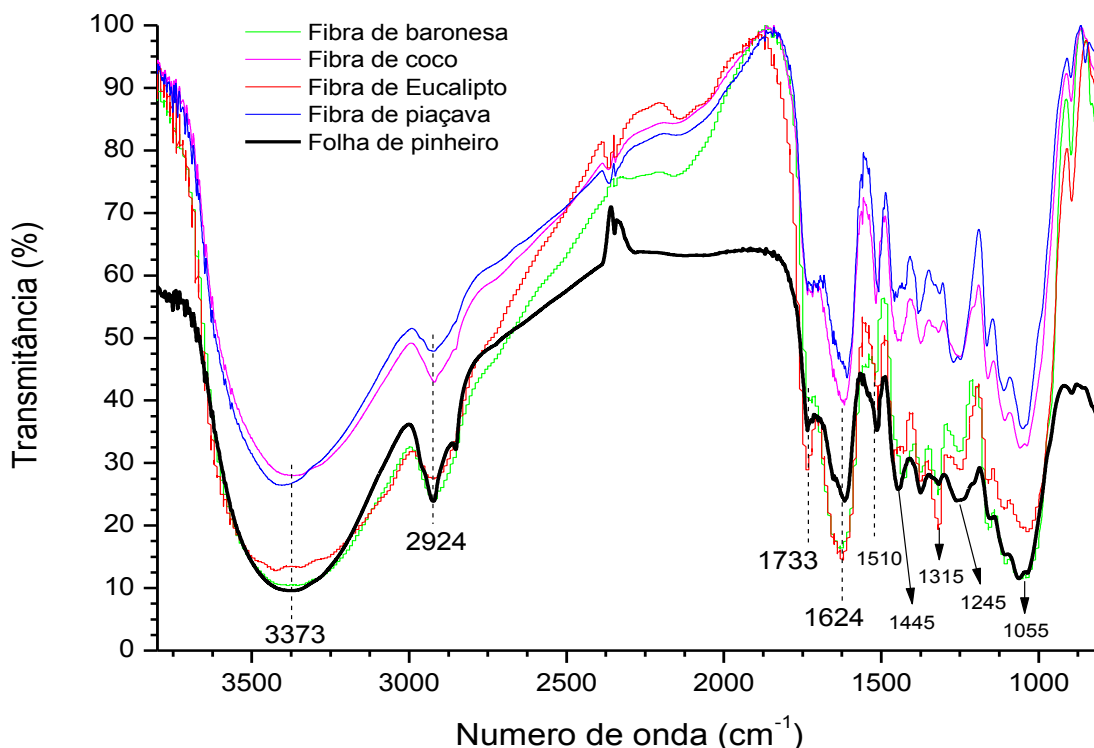
4.2 Caracterização das fibras vegetais e da matriz de referência de folha de pinheiro

As técnicas escolhidas para a caracterização tinham por finalidade fornecer informações acerca da natureza das estruturas das matrizes vegetais estudadas, extraindo informações tais como o índice de cristalinidade de seus arranjos celulósicos e os grupos funcionais presentes nos diferentes compartimentos vegetais das fibras, considerando desde os extrativos aos componentes lignocelulósicos. Além disso, a composição do material certificado de folha de pinheiro (SEM 1575a – Pine Needles – NIST), utilizado como padrão de calibração nas curvas e como padrão de correção de efeito de matriz, foi comparado com a das fibras vegetais objetivando observar as similaridades e divergências entre suas estruturas. As técnicas utilizadas foram a Espectroscopia de Infravermelho (IV) e a Difratomia de Raios X (DRX).

4.2.1 Análise por Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho apresenta dos na Figura 6 embora apresentem um perfil espectral semelhante para as matrizes vegetais, diferem no pronunciamento de algumas de suas bandas principais, considerando a transmitância. O perfil espectral da matriz de referência de folha de pinheiro e das demais matrizes vegetais é semelhante e isso se deve especialmente aos grupos funcionais presentes nas estruturas dos constituintes das amostras vegetais, podendo estes corresponder à estrutura da celulose e hemicelulose. Este foi um dos motivos pelo qual a folha de pinheiro pôde ser considerada como padrão para a correção do efeito matriz existente nas fibras vegetais.

Figura 6 - Espectros de infravermelho das fibras de coco, eucalipto, baronesa, piaçava e folha de pinheiro.



Nos espectros das fibras vegetais, o comportamento espectral das fibras de baronesa e eucalipto são bastante próximos, assim como entre as fibras de coco e piaçava, isto fica evidente ao observar o pronunciamento das bandas em 3373 e 1055 cm^{-1} . A interpretação para este comportamento está também nos teores de celulose, hemicelulose e lignina. De acordo com a Tabela 1, já apresentada, os teores de celulose em porcentagem nas fibras de baronesa e eucalipto se encontram bastante próximos, estando estes em torno de 32 %, o mesmo também é observado para os teores de hemicelulose e lignina, que para a baronesa e o eucalipto giram em torno de 15% e 19%, respectivamente. A mesma similaridade observada para as fibras de coco e piaçava também está associada aos teores de celulose que se aproximam de 36%. Este aspecto percentual está diretamente associado à existência de grupos funcionais em maior e menor quantidade dispostos estruturalmente nestas fibras, em função do percentual destes constituintes aos quais os grupos funcionais estão associados.

Os grupos funcionais identificados nas fibras vegetais e na folha de pinheiro já destacados na Figura 6, estão identificados na Tabela 4, contendo os dados relativos às frequências vibracionais observadas no espectro de infravermelho destas amostras e suas respectivas atribuições.

Tabela 4 - Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho das amostras de fibras vegetais e folha de pinheiro

Intervalo de número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3373	Deformação axial de O-H
2934	Vibrações de ligações C-H
1733	Deformação do grupo carbonila C=O, vibrações de valência
1624	Vibrações de bandas C-C de núcleos aromáticos e vibrações do grupo OH fora do plano
1510	Vibrações de ligações C=C de núcleos aromáticos
1445	Deformação angular de $-(\text{CH}_2)_n-$
1315	Deformação angular $-\text{CH}_3$
1245	Grupos carbonilas (C=O) típicos de arilos OH ou arilos-O-CH ₂ , característicos de fenóis e ácidos carboxílicos
1055	Deformação simétrica de ligações C-O-C

Estes grupos funcionais identificados nos espectros estão presentes nas estruturas moleculares da celulose, lignina e hemicelulose, onde comumente são encontradas grupamentos carbonilas, carboxilas, éteres, grupos aromáticos existentes na lignina, grupos -OH oriundos de álcoois presentes principalmente nas estruturas da celulose e fenóis presentes especialmente em muitas das estruturas da lignina (HERRERA-FRANCO e VALADAREZ-GONZÁLEA, 2005), além da existência de grupos atrelados à extrativos vegetais, à exemplo dos taninos, existentes nestas fibras, já que estas foram utilizadas in natura (MERLINI, 2011). Neste caso, embora as fibras apresentem espectros muito similares, as intensidades em termos de transmitância são diferentes para estas e este fato está atrelado à diferentes concentração destes grupos funcionais nas fibras. A lignina, especificamente, possui diversas estruturas moleculares que variam para cada matriz vegetal e esta é uma variável que pode também influenciar na correção do efeito matriz das fibras estudadas.

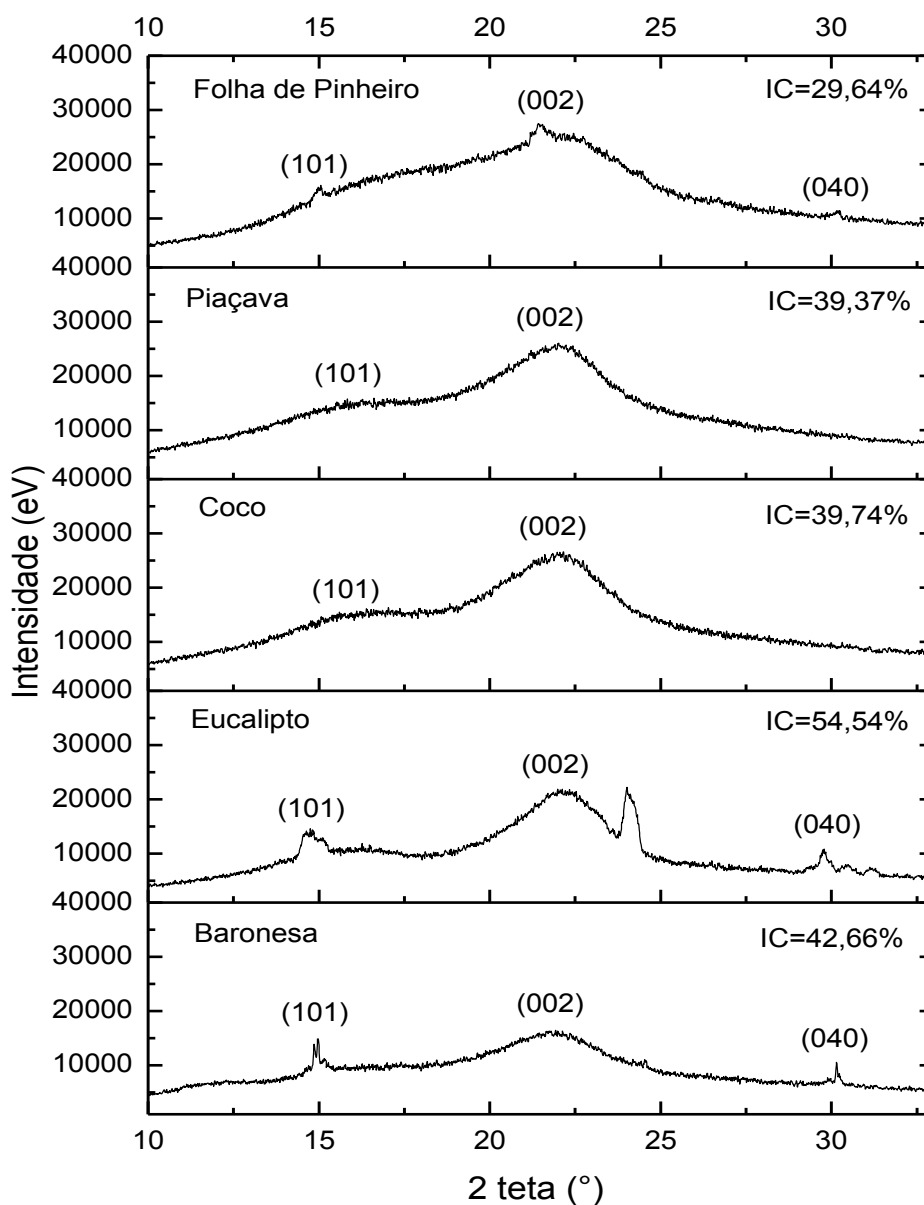
4.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

A caracterização por DRX das matrizes vegetais incluindo a folha de pinheiro teve por finalidade estabelecer uma comparação entre estas amostras vegetais quanto ao grau de cristalinidade de suas estruturas celulósicas (grau de ordenamento estrutural). O grau de ordenamento estrutural das moléculas que compõe toda a conjuntura matricial dessas amostras foram calculados com base na presença de 2 planos cristalográficos característicos da celulose tipo I (celulose in natura – sem modificação na superfície), situados em $18^\circ < 2\theta < 19^\circ$ (halo amorfo) cujos índices de Miller são (101) e $22^\circ < 2\theta < 23^\circ$ (pico cristalino) cujos índices de Miller são (002) (LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.de; NISGOSKI, S., 2013).

Para a investigação da concentração de metais utilizando um modelo de correção do efeito matriz é necessário compreender toda a estrutura matricial da amostra, especialmente o seu ordenamento estrutural, já que parte da dinâmica de incorporação de metais nas superfícies das matrizes vegetais está relacionada à maneira como se dispõem o arranjo de moléculas ao longo de toda a estrutura da amostra (BARNETTE, A.L.; LEE, C.; BRADLEY, L.C., 2012). Na grande maioria dos casos, a disposição do arranjo de moléculas (ordenamento estrutural) influencia diretamente na disponibilidade de grupos funcionais existentes nas estruturas das matrizes vegetais, favorecendo a interação ou ligação química destas com outras moléculas ou íons. Neste caso especificamente, avalia-se a cristalinidade das matrizes vegetais objetivando investigar se esta pode ser considerada uma variável no processo de correção do efeito matriz das fibras vegetais.

Os espectros obtidos com a análise por DRX das fibras in natura e da matriz de referência de folha de pinheiro junto com os respectivos índices de cristalinidade calculados em percentual se fazem presentes na Figura 7.

Figura 7 - Difratometria de raios X e índice de cristalinidade das fibras de coco, eucalipto, baronesa, piaçava e folha de pinheiro.



Em todos os espectros de DRX observados na Figura 7, foi possível identificar os 2 principais planos cristalográficos (101) e (002), característicos da celulose tipo I (in natura). De acordo com estes espectros, observou-se que a folha de pinheiro apresentou o menor índice de cristalinidade, 29,64%, ao ser comparada com as fibras vegetais, o que indica que a folha de pinheiro apresenta pouco ordenamento estrutural em seus arranjos moleculares, ou seja, a estrutura desta matriz vegetal é marcada pela forte presença da celulose amorfa, conjuntamente com seus demais constituintes (hemicelulose

e lignina, além de extrativos) também amorfos. Sabendo que, nas estruturas vegetais, o único constituinte que apresenta cristalinidade é a celulose, considera-se então que neste caso, a fibra de eucalipto fora a fibra vegetal com maior ordenamento estrutural celulósico dentre as demais fibras e também se comparada com a matriz de referência de folha de pinheiro. O índice de cristalinidade da fibra de eucalipto foi 54,54%.

Acompanhando a fibra de eucalipto, observou-se que a baronesa também possui um significativo ordenamento estrutural, seu índice de cristalinidade fora o segundo maior 42,66%. As demais fibras de coco e piaçava, possuem índices de cristalinidade muito próximos, estando estes por volta de 39% aproximadamente, neste caso, observa-se que o índice de cristalinidade da matriz de referência de folha de pinheiro pouco se aproxima do observado nestas fibras (baronesa e eucalipto), podendo esta ser uma variável na correção do efeito matriz destas fibras, devido às diferenças existentes em seus respectivos ordenamentos estruturais.

4.3 Análise Qualitativa

Cada uma das fibras vegetais in natura foram analisadas qualitativamente por EDXRF a fim de que fosse possível identificar os elementos majoritários que fazem parte de sua composição. A importância da análise qualitativa deve-se principalmente à investigação dos possíveis interferentes presentes na amostra, que possam influenciar na interpretação da análise. Poucas referências são relatadas na literatura a respeito das interferências espectrais existentes na espectrometria de EDXRF. Elas ocorrem quando elementos emitem radiação com energia muito próxima da linha de emissão de outro elemento e, deste modo, interferem na análise da linha de emissão do elemento de interesse. No caso do Pb, por exemplo, elemento de estudo deste trabalho, um dos principais interferentes é o As (arsênio), pois a linha principal de emissão do chumbo, $L\alpha$, possui energia 10,550 keV e a linha principal do As (arsênio), $K\alpha$, possui energia 10,530 keV, muito próxima da energia do chumbo (Pb) (NAGADA; BUENO, 2001). Para este tipo de interferência, umas das mais usuais soluções é a escolha de outra linha espectral alternativa. Para o Pb, por exemplo, a escolha da linha $L\beta$

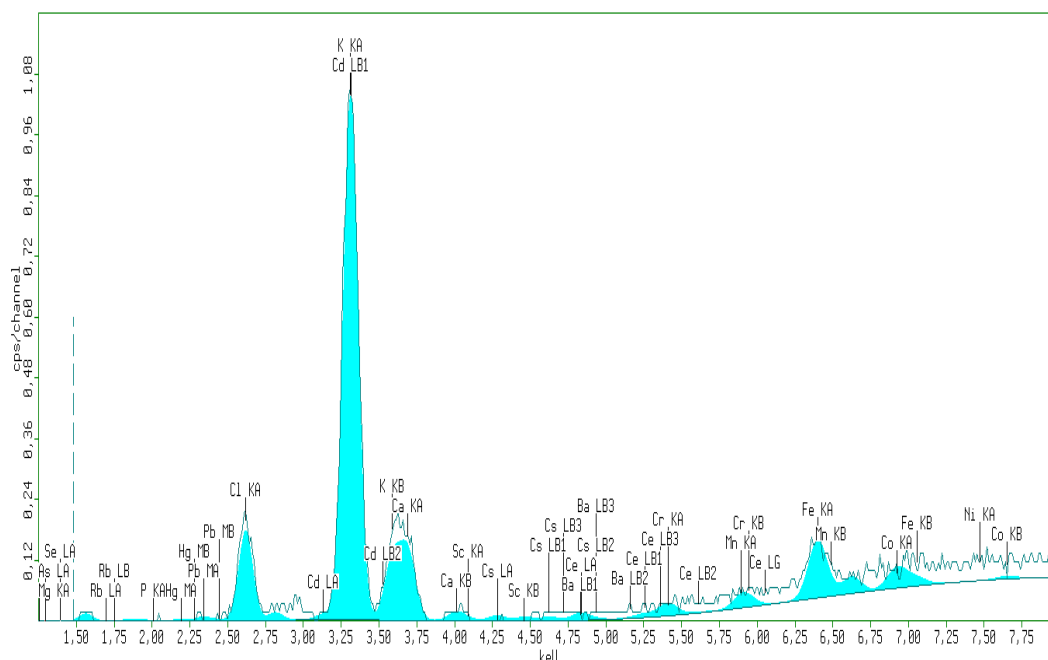
poderia ser uma solução para a análise, uma vez que esta estaria livre da interferência do As, por exemplo.

Os espectros qualitativos das fibras vegetais foram gerados nos três tipos de filtros, <Ni-Ag>, <Cl-V> e <Na-S>, a fim de melhorar a percepção dos elementos majoritários.

4.3.1 Fibra de coco in natura

No espectro da fibra de coco *in natura*, após realização da análise qualitativa, pôde-se observar o pico majoritário correspondente tanto a linha $L\beta_1$, de energia 3,316 keV do cádmio (Cd) quanto a linha $K\alpha$ de energia próxima 3,312 keV do potássio (K) como mostra a Figura 8. Este é um fato observado de sobreposição espectral, pois estes dois elementos emitem radiação em linhas de energias muito próximas. Através do uso do filtro de alumínio <Cl-V> é possível observar com mais clareza a representatividade da intensidade das linhas $K\alpha$ do potássio e $L\beta_1$ do cádmio.

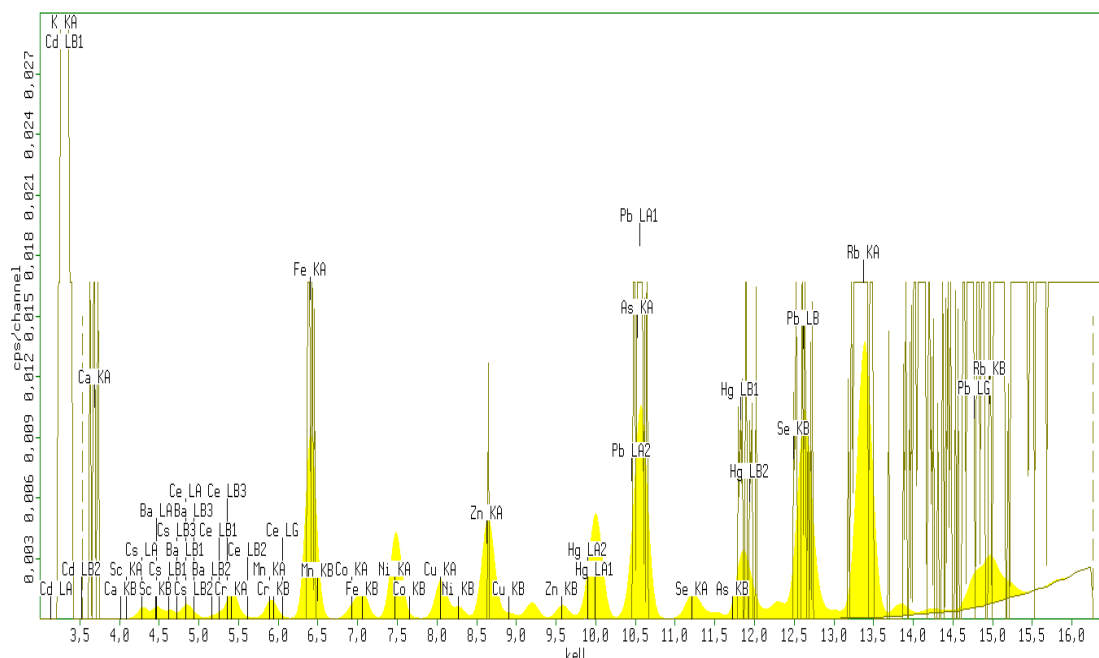
Figura 8 - Espectro qualitativo da fibra de coco in natura, com filtro <Cl-V> de alumínio fino, 12 kV, 550 μ A.



Quando selecionado o filtro <Ni-Ag>, de 30 kV e 300 μ A, observa-se a presença de um pico para Fe na linha $K\alpha$ de energia 6,398 keV e para o Pb $L\alpha$ (energia = 10,550 keV) e $L\beta$ (energia = 12,612 keV) com intensidades de

picos pouco representativas, muito embora, muito mais representativos que os demais elementos marcados neste filtro, como mostra na Figura 9.

Figura 9 - Espectro qualitativo da fibra de coco in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 μ A.

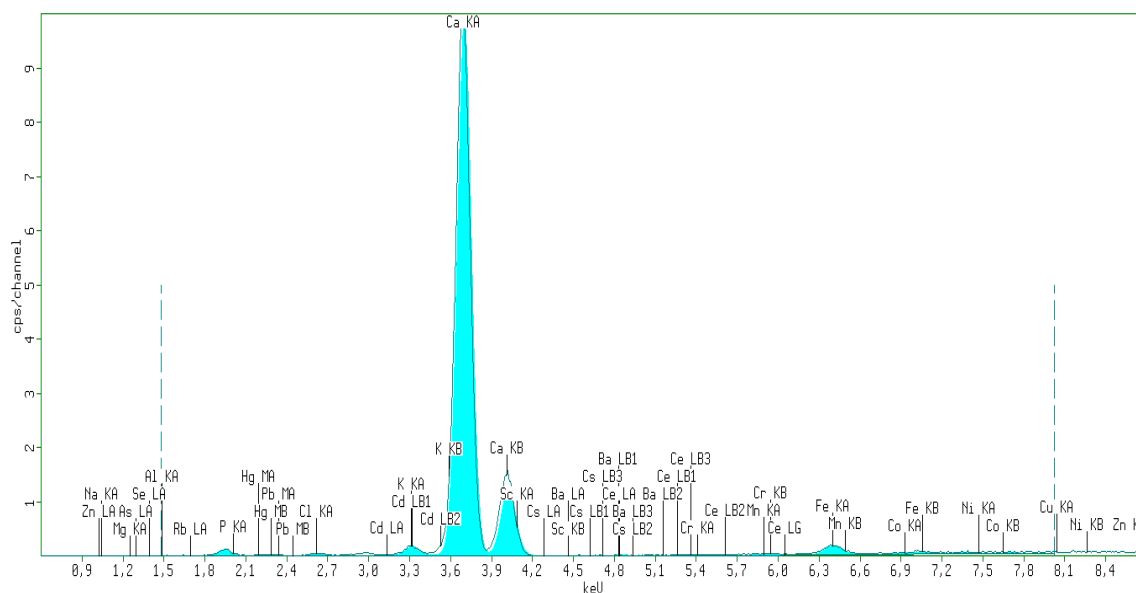


Ainda avaliando qualitativamente o gráfico da Figura 9, fica evidente a necessidade de analisar as amostras contendo Pb na linha $L\beta$, uma linha mais livre, já que quando comparada a linha principal do Pb em $L\alpha$, esta última sofre com a sobreposição da linha de emissão principal do arsênio (Ar), $K\alpha$.

4.3.2 Fibra de eucalipto in natura

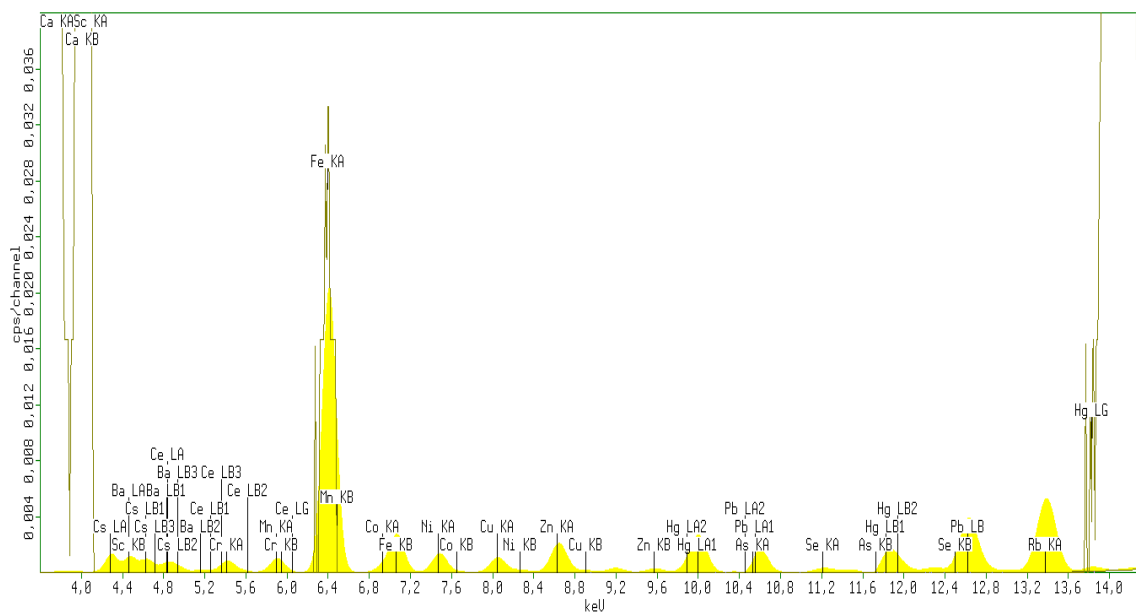
Para a fibra de eucalipto in natura, no espectro qualitativo com o filtro de alumínio fino <Cl-V>, Figura 10, destaca-se o pico do cálcio, Ca, na linha $K\alpha$, de energia 3,690 keV, com intensidade bastante representativa se comparada aos demais elementos marcados neste filtro. O pico representativo de Ca está associado à pectatos na parede celular dos vegetais.

Figura 10 - Espectro qualitativo da fibra de eucalipto in natura, com filtro <CI-V> de alumínio fino, 12 kV, 550 μ A.



A existência do ferro na amostra fica bastante evidenciada pelo espectro da Figura 11 e se deve a micronutrientes assimilados pela maioria dos vegetais. A intensidade da emissão de radiação na linha K α do Fe (6,398 keV) neste espectro é maior que a dos demais elementos também identificados qualitativamente.

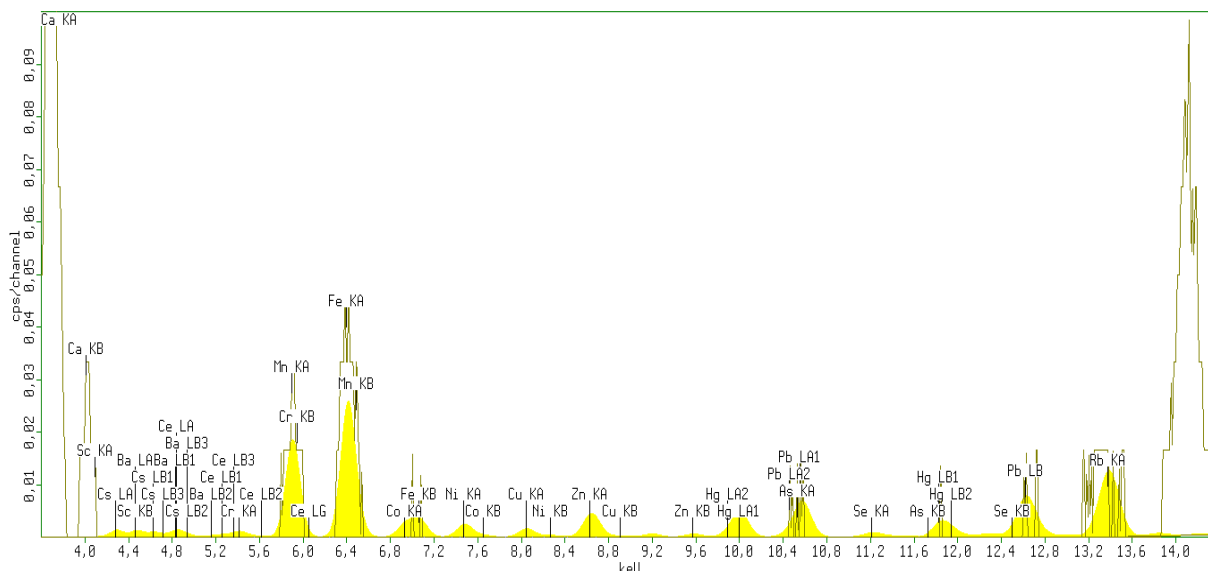
Figura 11 - Espectro qualitativo da fibra de eucalipto in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 μ A.



4.3.3 Fibra de baronesa in natura

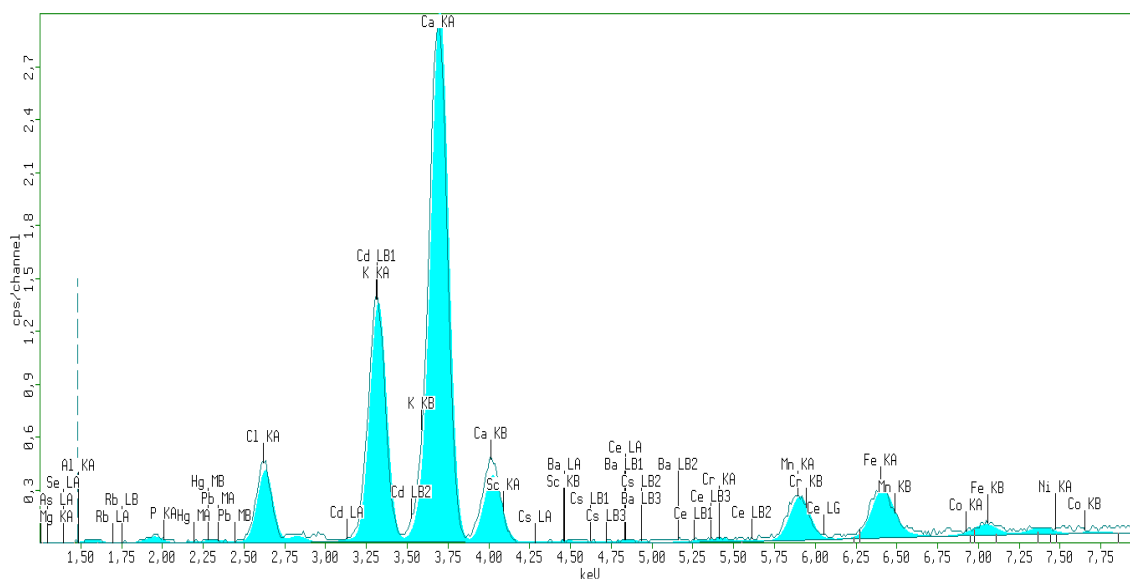
Para a fibra de baronesa, assim como para as fibras de coco e eucalipto, a linha $K\alpha$ de emissão do ferro se destaca dentre os demais elementos. No espectro da Figura 12, além do ferro, as linhas de emissão $K\alpha$ do Mn, de energia 5,894 keV, e $K\beta$, de energia 6,489 keV, também possuem intensidades representativas no espectro. Entretanto suas linhas se sobrepõem nas linhas espectrais $K\beta$ do Cr, de energia 5,946 keV e $K\alpha$ do Fe, de energia 6,398 keV, respectivamente.

Figura 12 - Espectro qualitativo da fibra de baronesa in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 μ A.



A linha de emissão $K\alpha$ do cálcio, de energia 3,690 keV, também pôde ser observada para a fibra de baronesa, assim como também a linha do Cd $L\beta$, de energia 3,316 keV, com sobreposição da linha $K\alpha$ do K, de energia 3,312 keV, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Espectro qualitativo da fibra de baronesa in natura, com filtro <Cl-V> de alumino fino, 12 kV, 550 μ A.



4.3.4 Fibra de piaçava in natura

Em ambos os espectros presentes nas Figuras 14 e 15, para a fibra de piaçava, o pico de maior intensidade corresponde à linha de emissão K α do Fe, de energia 6,398 keV, indicando a presença majoritária deste elemento nas fibras de piaçava in natura.

Figura 14 - Espectro qualitativo da fibra de piaçava in natura, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 μ A.

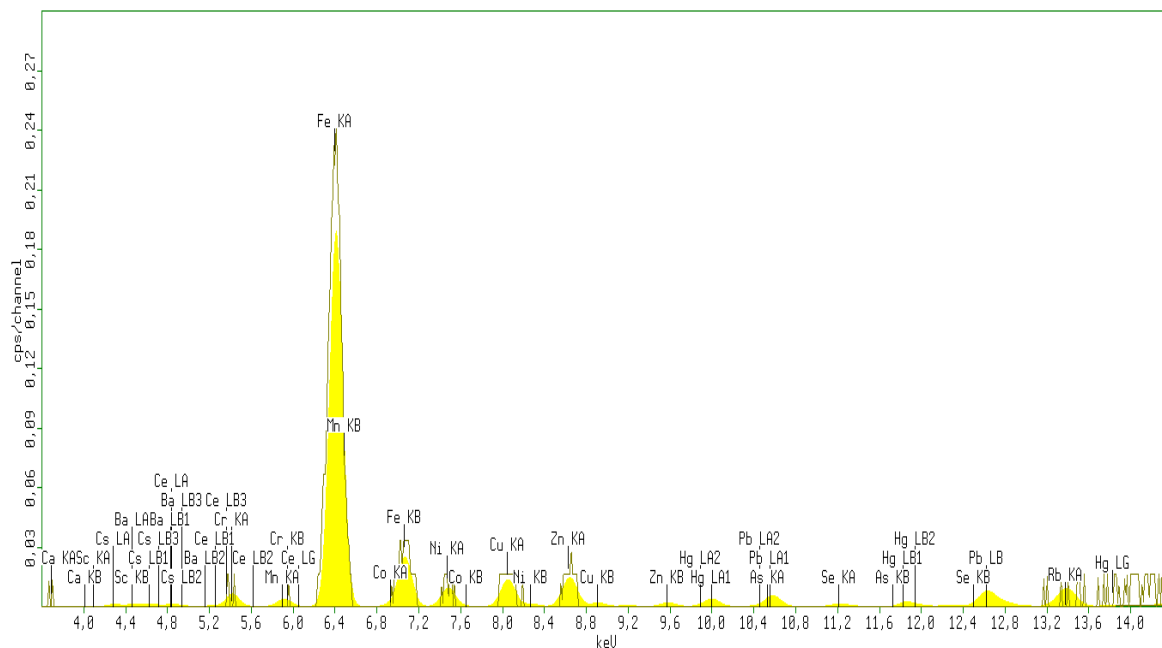
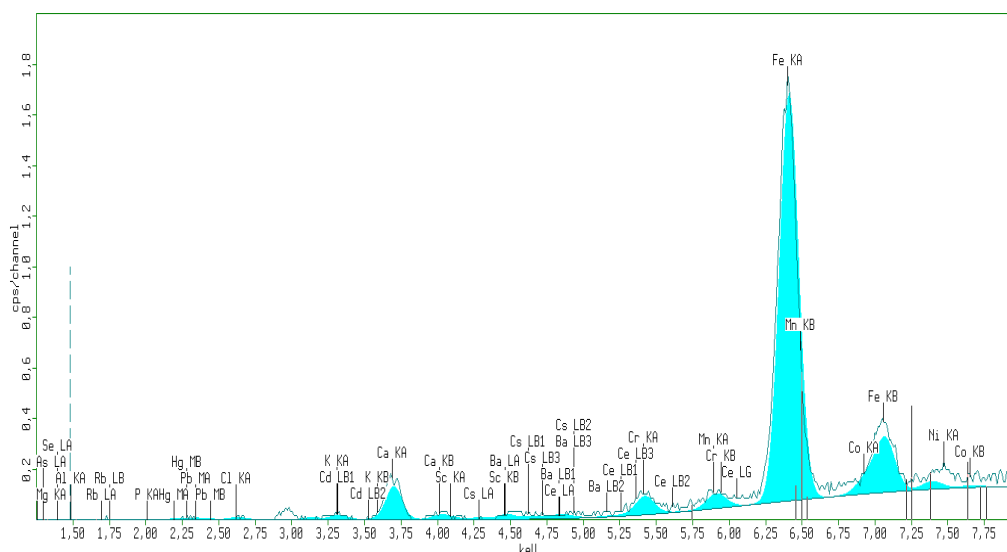


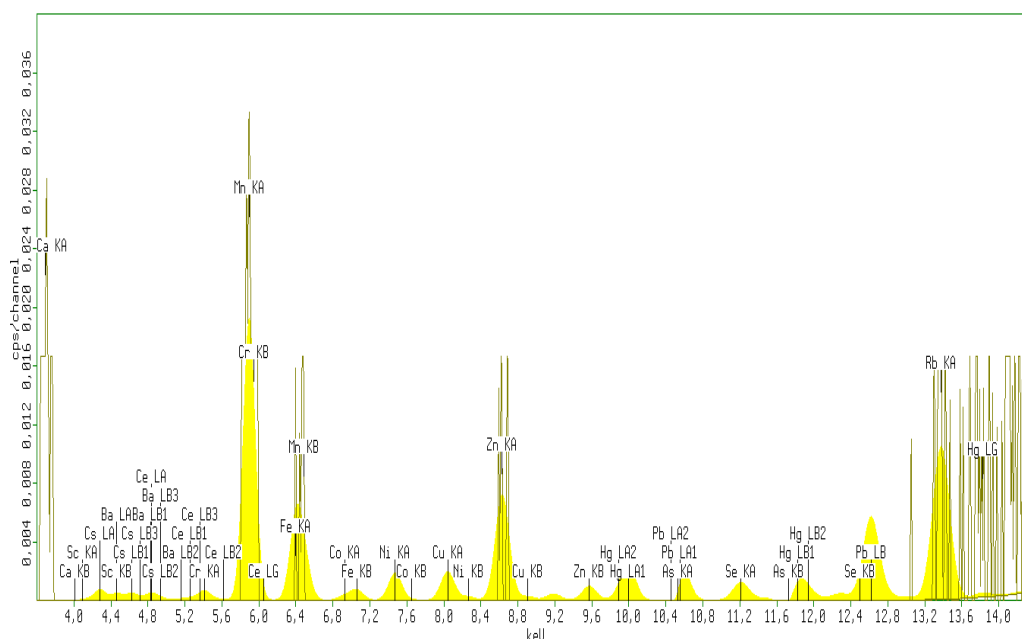
Figura 15 - Espectro qualitativo da fibra de piaçava in natura, com filtro <Cl-V> de alumínio fino, 12 kV, 550 μ A.



4.3.5 Material de referência certificado – NIST – folha de pinheiro

Na Figura 16, se faz presente o espectro qualitativo do material de referência certificado pelo NIST, de folha de pinheiro, neste espectro as maiores intensidades observadas correspondiam às linhas de emissão K α do Mn, Zn e Fe, confirmando assim que suas concentrações majoritárias certificadas também poderiam ser evidenciadas pela análise qualitativa, validando assim este tipo de análise.

Figura 16 - Espectro qualitativo do Material de Referência Certificado – NIST de folha de pinheiro, com filtro <Ni-Ag>, 30 kV, 300 μ A.



4.4 Análise Quantitativa direta das fibras vegetais

Na análise quantitativa das fibras vegetais foram construídas curvas de análise direta numa faixa de trabalho de 0 a 200 ppm, devido ao elevado limite de detecção do equipamento EDXRF. As curvas de análise direta foram validadas de acordo com as Figuras de mérito apresentadas em suas respectivas tabelas, onde constam os limites de detecção, quantificação, a correlação dos pontos das curvas, a sensibilidade instrumental de calibração recomendada pelo INMETRO (DOQ-CGCRE-008, 2011) e IUPAC (THOMPSON; ELLISON E WOOD, 2002) e o erro relativo (covariância).

4.4.1 Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de coco

As curvas de calibração desenvolvidas para a fibra de coco possuíram coeficientes de correlação muito satisfatórios, tanto para o Ni quanto para o Pb. Na curva do Pb, a correlação alcançada foi de 0,9963. Já na curva do Ni, a correlação observada foi 0,9959. As Figuras 19 e 20, presentes no apêndice, trazem as curvas de calibração realizadas com a fibra de coco para o Pb e Ni, respectivamente.

As Figuras de mérito oriundas das curvas de calibração de Ni e Pb com a fibra de coco podem ser visualizadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de coco

	Ni	Pb
Coefficiente de Correlação	0,9959	0,9963
LD (mg kg⁻¹)	3,08	0,39
LQ (mg kg⁻¹)	10,26	1,31
Sensibilidade (cps ppm⁻¹)	0,316	1,00
Faixa linear (ppm)	10,26 - 180	1,31 - 180
CV (%)	6,39	6,83

LD: Limite de detecção, LQ: Limite de quantificação

De acordo com os resultados apresentados pela Tabela 5, o Pb é muito mais sensível à leitura no EDXRF que o Ni, considerando que a sensibilidade instrumental para o Pb é 1,00 cps/ppm e para o Ni, é 0,316 cps/ppm.

Através da Tabela 5, observa-se também que a faixa linear de trabalho para as curvas de ambos os metais, ainda considera-se ampla, abrangendo quase todas as concentrações propostas pelas curvas de calibração. Entretanto a curva do chumbo abrange uma faixa linear um pouco maior se comparada ao níquel, esta vai de 1,31-180 ppm, já o níquel vai de 10,26 -180 ppm.

4.4.2 Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de eucalipto

Nas Figuras 21 e 22 do apêndice, constam os gráficos das curvas de calibração para Ni e Pb, realizadas com a fibra de eucalipto, respectivamente.

Nas curvas de calibração realizadas com a fibra de eucalipto, as correlações foram boas considerando a complexidade da matriz, sendo estas 0,9940 para o Ni e para o Pb 0,9930, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de eucalipto

	Ni	Pb
Coefficiente de Correlação	0,9940	0,9930
LD (mg kg⁻¹)	3,60	0,69
LQ (mg kg⁻¹)	11,96	2,33
Sensibilidade (cps ppm⁻¹)	0,205	0,439
Faixa linear (ppm)	11,96 - 200	2,33 - 200
CV (%)	8,55	9,76

LD: Limite de detecção, LQ: Limite de quantificação

A faixa de trabalho destas duas curvas para a fibra de eucalipto abrangeram mais pontos que nas curvas da fibra de coco. A faixa de trabalho para a curva do níquel, segundo a Tabela 6, vai de 11,96-200 ppm enquanto que a faixa para a curva de chumbo foi um pouco mais abrangente que a do níquel, 2,33-200 ppm.

4.4.3 Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de baronesa

Para a fibra de baronesa, as curvas de análise direta para Pb e Ni obtiveram boas correlações entre seus pontos, entretanto a correlação entre os pontos presentes na curva do níquel foi melhor se comparado à do chumbo, como mostra a Tabela 7. As curvas de análise direta para Pb e Ni na fibra de baronesa estão presentes nas Figuras 23 e 24 do apêndice.

Tabela 7 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de baronesa

	Ni	Pb
Coefficiente de Correlação	0,9991	0,9941
LD (mg kg⁻¹)	3,68	1,03
LQ (mg kg⁻¹)	12,26	3,44
Sensibilidade (cps ppm⁻¹)	0,209	0,339
Faixa linear (ppm)	12,26 – 200	3,44 – 200
CV (%)	3,08	8,18

LD: Limite de detecção, LQ: Limite de quantificação

De acordo com os resultados da Tabela 7, é possível ainda observar que a faixa linear de trabalho é reduzida para a curva do Ni, de 12,26-200 ppm, se comparado à curva do Pb, onde a faixa linear é bem mais abrangente, de 3,44-200 ppm. Outra importante Figura de mérito é o limite de detecção, que nesta curva varia bastante do Ni para o Pb; no caso do níquel o limite de detecção se encontra mais alto se comparado ao do chumbo e é também considerado o mais alto de todas as curvas das fibras para Ni. Neste caso, vale ainda ressaltar que, como na maioria das curvas avaliadas nesta sessão os resultados apontaram para uma menor sensibilidade instrumental para o Ni, o elevado limite de detecção para o Ni na curva de análise direta da fibra de baronesa é mais uma confirmação de sua dificuldade de detecção instrumental e baixa sensibilidade no espectrômetro de EDXRF.

4.4.4 Curva de calibração para Pb e Ni na fibra de piaçava

No caso das curvas realizadas para a fibra de piaçava, apresentadas nas Figuras 25 e 26 do apêndice observou-se também boas correlações para as curvas de Pb e Ni, chamando atenção especialmente para a curva de Ni, com uma melhor correlação, sendo esta 0,9967, como mostrado na Tabela 8.

Os valores dos limites de detecção e quantificação estão muito mais baixos para as curvas da fibra de piaçava do que os valores encontrados para as curvas da fibra de baronesa e eucalipto. O limite de detecção e quantificação para o Ni e Pb na fibra de piaçava são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Figuras de mérito da análise direta da fibra de piaçava

	Ni	Pb
Coefficiente de Correlação	0,9967	0,9919
LD (mg kg⁻¹)	1,80	0,70
LQ (mg kg⁻¹)	5,99	2,32
Sensibilidade (cps ppm⁻¹)	0,435	0,525
Faixa linear (ppm)	5,99 - 200	2,32 - 200
CV (%)	5,71	9,26

LD: Limite de detecção, LQ: Limite de quantificação

Nestas e em todas as outras curvas de análise direta das fibras vegetais, o coeficiente de variação se encontrou abaixo de 10%.

4.4.5 Curva de calibração para Pb e Ni na matriz de referência

As curvas de calibração para Pb e Ni na matriz de referência de folha de pinheiro, considerado neste estudo o padrão para as correções do efeito matriz das fibras vegetais, são mostradas nas Figuras 27 e 28 localizadas no apêndice.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, onde se fazem presentes as Figuras de mérito das curvas de Pb e Ni da matriz de referência, observa-se uma boa correlação entre os pontos para ambas curvas dos metais.

Tabela 9 - Figuras de mérito da matriz de referência de folha de pinheiro

	Ni	Pb
Coefficiente de Correlação	0,9951	0,9945
LD (mg kg⁻¹)	1,62	0,52
LQ (mg kg⁻¹)	5,39	1,72
Sensibilidade (cps ppm⁻¹)	0,404	0,565
Faixa linear (ppm)	5,39 - 200	1,72 - 200
CV (%)	7,59	7,70

LD: Limite de detecção, LQ: Limite de quantificação

Além disso, ainda de acordo com a Tabela 9 e assim como demonstram os resultados apresentados pelas Tabelas anteriores correspondentes às curvas das fibras vegetais, baixos valores de sensibilidade são observados para o níquel se comparado aos valores encontrados para o chumbo. Nesta curva, a sensibilidade instrumental para o Pb foi de 0,565 cps ppm⁻¹ e para o níquel, 0,404 cps ppm⁻¹.

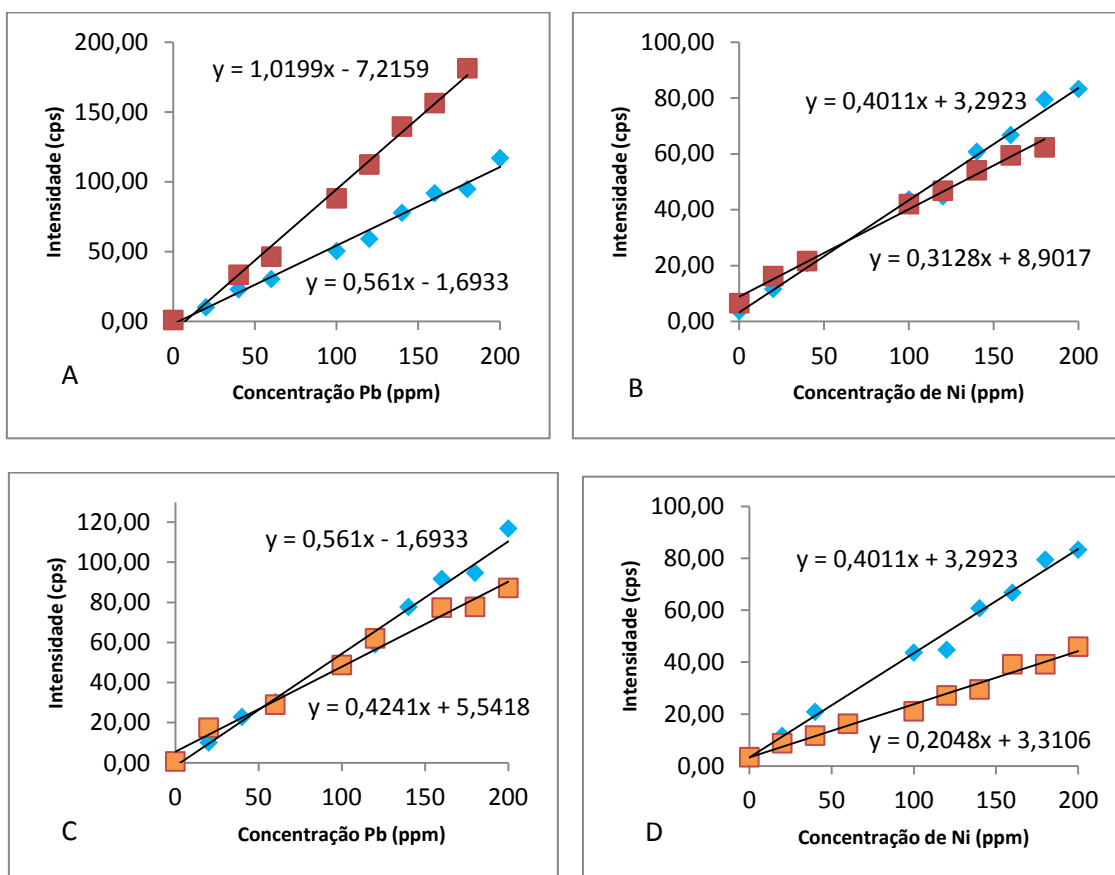
4.5 Efeito matriz nas fibras vegetais

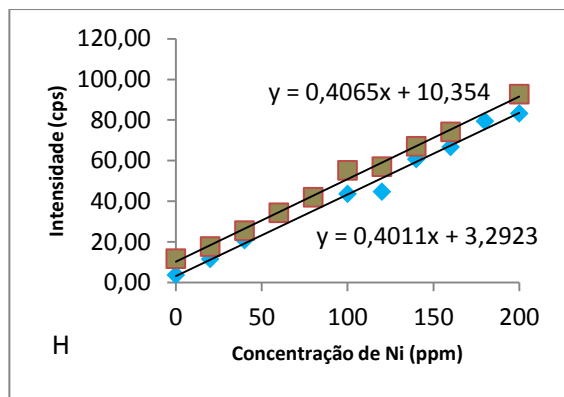
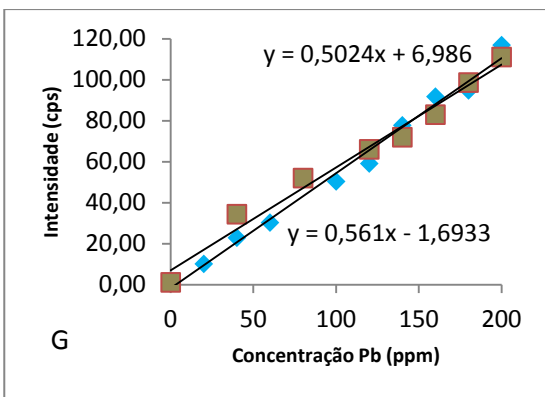
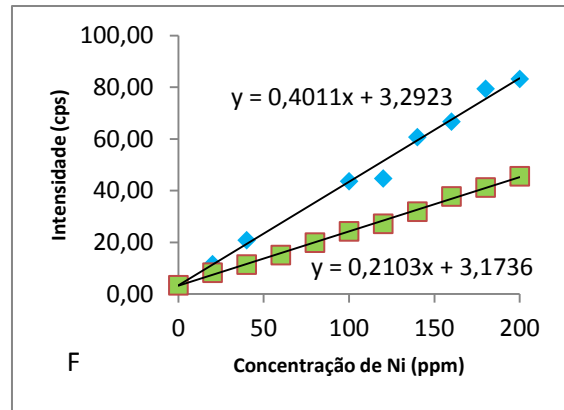
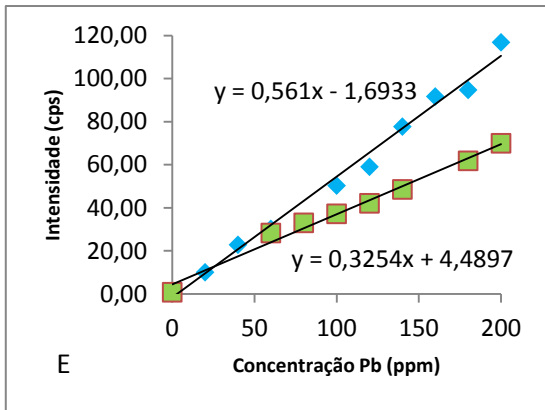
O efeito de matriz presente nas fibras vegetais de coco, baronesa, eucalipto e piaçava, é causado basicamente por fenômenos de absorção e intensificação do sinal de emissão do elemento que se deseja quantificar, neste caso Pb e Ni, por outros elementos que compõe a matriz amostral. Estes, assim como também o Pb e Ni, possuem uma capacidade, que é particular de cada elemento, de absorver determinada quantidade de radiação, sendo esta capacidade conhecida como coeficiente de absorção de massa (DE BOER, 1989).

Como já dito, cada um dos elementos que compõem a matriz absorve os fótons provenientes da fonte primária de radiação. E, neste caso, a relação entre a intensidade e o comprimento de onda dos fótons disponíveis para a excitação do elemento de interesse pode ser modificada pela competição com outros elementos presentes na matriz. Sendo assim, se o coeficiente de absorção de massa de um determinado elemento presente na matriz contiver um valor que lhe possibilite absorver a radiação emitida pela espécie de interesse contendo determinado comprimento de onda de emissão, ocorrerá um efeito de absorção na matriz, que inviabilizará a quantificação da espécie de interesse, havendo a redução de seu sinal de emissão. Já no caso de a espécie de interesse ser a espécie a absorver a radiação emitida por um dado elemento presente na matriz com determinado comprimento de onda de emissão, já que o elemento de interesse possui um máximo de absorção com energia muito próxima à emissão do elemento presente na matriz, neste caso, têm-se o efeito de intensificação do sinal analítico da espécie de interesse (NAGADA, 2001). Sendo assim, levando-se em consideração ambos os efeitos, de absorção e de intensificação do sinal, foi possível evidenciar os efeitos de matriz nas amostras de fibras vegetais de coco, baronesa, eucalipto e piaçava quando contaminadas com Pb e Ni para a confecção das curvas de calibração para análise direta. Estas curvas foram comparadas com a curva da matriz de referência de folha de pinheiro construída para Pb e Ni, de composição conhecida e certificada, onde os demais constituintes da matriz se encontravam à níveis traço, garantindo que esta matriz fosse considerada um padrão (Pb e Ni puro), pois as

concentrações dos demais componentes provavelmente não promoveriam interferências espectrais ou interelementos (efeito matriz) na matriz de referência. Este tipo de matriz, de folha de pinheiro, foi escolhido devido à difícil disponibilidade de padrões de amostras sólidas muito próximas das matrizes das fibras vegetais utilizadas. Como a folha de pinheiro é constituída essencialmente por celulose, hemicelulose e lignina, há grande proximidade entre estas e outras fibras vegetais. Sendo assim, os resultados que evidenciaram o efeito matriz para o Pb e Ni nas fibras vegetais são mostrados nos gráficos das Figuras 17.

Figura 17 - Efeito matriz nas curvas de análise direta de Pb e Ni das fibras de coco (A e B, vermelha), eucalipto (C e D, laranja), baronesa (E e F, verde) e piaçava (G e H, marrom).





Para avaliação do efeito matriz nas curvas das fibras vegetais estudadas leva-se em consideração fatores como a inclinação das curvas de análise direta das fibras vegetais em relação ao comportamento do padrão escolhido. Neste caso a curva do padrão escolhido é a expressão de como as curvas das fibras contaminadas com Ni e Pb deveriam se comportar nas mesmas concentrações que o padrão sem a expressão do efeito matriz. Sendo assim, quanto mais distantes os valores das inclinações das curvas do padrão estiverem dos valores das inclinações das fibras estudadas, significa que o efeito matriz tem uma maior expressão na fibra avaliada. Outro fator avaliado é a intersecção das curvas, que demonstram a proximidade dos valores de intensidade e concentração das fibras em relação ao padrão escolhido, quando há intersecção em algum ponto entre as curvas do padrão e da fibra avaliada, é provável que o efeito matriz é pouco pronunciado neste ponto (MELO; SOUZA, 2015).

Na Tabela 10 se encontram presentes os valores associados às inclinações das curvas de calibração do padrão e das curvas de análise direta das fibras de coco, baronesa, piaçava e eucalipto.

Tabela 10 - Valores de inclinação das curvas de calibração da matriz de referência e da análise direta das fibras vegetais

Matrizes	Inclinação para curva de Ni	Inclinação para curva de Pb
Matriz referência	0,4011	0,5610
Fibra de coco	0,3128	1,0199
Fibra de Baronesa	0,2103	0,3254
Fibra de Eucalipto	0,2048	0,4241
Fibra de Piaçava	0,4065	0,5024

Baseando-se nos gráficos da Figura 17 e nos valores de inclinação presentes na Tabela 10, é possível observar tanto variações na inclinação das curvas do padrão em relação às fibras, quanto alguns pontos de intersecção entre ambas. Neste caso, apenas o gráfico H da Figura 17, curva da fibra de piaçava para Ni, apresenta comportamento diferenciado em relação à ausência de pontos de intersecção e de sua inclinação; o que naturalmente fica evidente com este gráfico e com os valores de inclinação Tabelados é que ainda que a inclinação de ambas as curvas sejam próximas, o efeito matriz é evidenciado através do distanciamento dos pontos de ambas as curvas.

Em relação aos pontos de intersecção entre as curvas da matriz de referência e as curvas das fibras, é possível notar que no gráfico A da Figura 17, para a curva da fibra de coco com Pb, a intersecção se faz presente em concentrações baixas, o que significa que nestas concentrações o efeito matriz é pouco pronunciado. Já no gráfico B, para a fibra de coco com Ni, o efeito matriz é menos evidenciado numa faixa de concentração de 50 a 100 ppm. Este mesmo comportamento é observado para a fibra de eucalipto com Pb, que possui um ponto de intersecção entre 50 e 100 ppm.

No gráfico da Figura D, para a fibra de eucalipto com Ni, a intersecção se encontra praticamente na origem, apresentando um comportamento diferenciado, e à medida que a concentração aumenta, o efeito matriz torna-se cada vez mais expressivo, ficando evidente pelo distanciamento das curvas. O mesmo é observado no gráfico F, para a curva da fibra de baronesa com Ni, onde a o efeito matriz tende a ser menos expressivo apenas nas proximidades da origem das curvas.

No gráfico E da Figura 17, para a fibra de baronesa com Pb, a intersecção das curvas se encontra de 0 à 50 mg kg⁻¹, acima desta concentração o efeito matriz continua sendo evidenciado. Apenas no gráfico G,

para a fibra de piaçava com Pb, um caráter diferenciado de intersecção é observado, pois o efeito matriz tende a ser menos pronunciado dentro de uma concentração mais elevada que as demais, pois a intersecção se encontra próximo de 150 mg kg^{-1} , antes e após esta concentração o efeito matriz volta a ser marcante.

O efeito de matriz analisado em cada caso está diretamente vinculado à presença de outros elementos além do Pb e Ni, que, como mencionado anteriormente nesta sessão, causam efeitos de absorção e intensificação do sinal destes metais, e conseqüentemente protagonizam estas variações nas inclinações das curvas de análise direta das fibras em relação ao comportamento ideal das curvas da matriz de referência (o padrão de folha de pinheiro preparado em diferentes concentrações para este estudo). Este efeito matriz é passível de redução e aumento em diferentes intervalos de concentração, uma expressão muito comum do efeito matriz existente em diversos materiais, segundo Melo e Souza (2015).

Possíveis elementos como Fe, Co, Cu e Zn podem interferir no sinal do Ni, de acordo com a proximidade dos valores Tabelados de coeficiente de atenuação mássica, comprimento de onda de emissão, além do máximo de absorção e emissão de energia (crítico). O mesmo ocorre com o sinal do Pb quando na presença de elementos como Hg e Bi na matriz estudada (GREAKEN, 2002). A Tabela 11 traz os valores dos comprimentos de onda de absorção e energias de absorção críticos utilizados para identificar os mais prováveis interferentes de Pb e Ni mencionados anteriormente.

Tabela 11 - Valores críticos de comprimento de onda e de energia de absorção para possíveis interferentes de Pb e Ni

Elementos	K		L	
	λ (Å)	keV	λ (Å)	keV
Fe	1,743	7,109	14,6	0,849
Co	1,608	7,707	13,3	0,929
Ni	1,488	8,329	12,22	1,015
Cu	1,380	8,978	11,27	1,100
Zn	1,283	9,657	10,33	1,200
Hg	0,149	83,046	0,835	14,837
Pb	0,141	88,037	0,782	15,858
Bi	0,137	90,420	0,757	16,376

Fonte: Adaptado de Greaken, 2002.

Vale ressaltar que na Tabela 11 constam apenas os valores de comprimento de onda e de energia de absorção críticos para as principais camadas. Greaken (2002) faz um melhor detalhamento destes aspectos para os desdobramentos de cada uma das camadas dos elementos apresentados.

A hipótese construída a respeito dos diferentes comportamentos das curvas das fibras vegetais em relação às curvas do padrão, é que estes também podem ser interpretados como uma expressão das porcentagens dos constituintes estruturais nestas matrizes. Sendo estes constituintes, a celulose, hemicelulose e lignina, que através de sua composição molecular podem possibilitar a assimilação de minerais (cátions) através de ligações coordenadas de seus complexos com macronutrientes e micronutrientes catiônicos dispostos na natureza e que fazem parte do próprio desenvolvimento do vegetal. Tanto a existência destes constituintes celulósicos em porcentagens variáveis nas fibras quanto o grau de ordenamento de seus arranjos moleculares (índice de cristalinidade) podem influenciar diretamente na presença dos mais diversos elementos interferentes em concentrações variáveis que compõem estas matrizes e que protagonizam o efeito matriz quando se deseja determinar Pb e Ni. As expressões do efeito matriz nestas fibras foram identificadas qualitativamente através dos gráficos e quantitativamente através dos valores de inclinação das curvas das fibras e das curvas do padrão utilizado (TAIZ; ZEIGER, 2006).

4.6 Correção do efeito matriz nas fibras vegetais: aplicação do algoritmo linear do Método de Parâmetros Fundamentais (MPF)

O algoritmo linear é utilizado para realizar as correções do efeito matriz expressos através dos valores de intensidades do sinal analítico. Esta correção se baseia em fatores de calibração (K) extraídos das curvas de análise direta das fibras vegetais e fatores de correção de efeito matriz (Mis) calculados com base no comportamento da curva de calibração da matriz de referência de folha de pinheiro. Sendo assim, geralmente é preferível trabalhar com um procedimento de calibração especial, baseado no algoritmo linear, porque é bem sabido que qualquer teoria, inclusive a dos MPF, não pode explicar todas as variações em todos os parâmetros instrumentais. O

procedimento de calibração proposto tem o sucesso em combinar teoria com os dados experimentais obtidos de cada equipamento onde as análises foram realizadas, através do termo “mi”, que representa a inclinação da linha de calibração. Neste caso, como todo o estudo foi feito apenas no espectrômetro de EDXRF, o emprego do termo “mi” para a realização da calibração em outros equipamentos não foi necessária (ROUSSEAU, 2006).

Na Tabela 12, constam os valores do fator de calibração (K) referentes a cada uma das curvas de Pb e Ni correspondentes às fibras vegetais e à matriz referência de folha de pinheiro.

Tabela 12 - Fatores de calibração (K) encontrados para as curvas de Pb e Ni das fibras vegetais e matriz de referência

Curvas	K (cps ⁻¹)	
	Pb	Ni
Matriz de Referência de folha de pinheiro	0,00229	0,00226
Fibra de coco	0,00188	0,00173
Fibra de eucalipto	0,00293	0,00254
Fibra de baronesa	0,00250	0,00093
Fibra de piaçava	0,00313	0,00174

Estes fatores de calibração foram utilizados nos cálculos dos fatores de correção do efeito matriz (Mis) das amostras de fibras vegetais, que também dependem das intensidades líquidas medidas para cada ponto considerado nas curvas de análise direta das fibras vegetais. Estas intensidades estão representadas na Tabela 13 e nesta tabela, foram considerados os outliers das curvas representados pelos espaços vazios.

Tabela 13 - Intensidades líquidas das fibras vegetais e da matriz de referência de folha de pinheiro correspondentes às curvas de calibração e análise direta, realizadas no espectrômetro de EDXRF

Faixas de trabalho das curvas (mg kg ⁻¹)	Intensidades da Fibra de eucalipto (cps)		Intensidades da Fibra de baronesa (cps)		Intensidades da Fibra de piaçava (cps)		Intensidades da Matriz de referência (cps)		Intensidades da Fibra de coco (cps)	
	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni
0	0,69	3,38	0,88	3,43	0,13	11,76	1,24	3,74	1,01	6,53
20	17,51	8,75	-	8,29	-	17,73	10,15	11,60	-	16,23
40	-	11,70	-	11,43	34,38	25,54	22,91	20,86	33,39	21,60
60	29,03	16,26	28,37	15,11	-	34,34	30,30	36,90	46,35	-
80	-	-	33,09	19,92	52,01	41,98	30,56	28,00	-	-
100	48,81	21,06	37,28	24,28	-	55,21	50,37	43,66	88,15	41,97

120	62,09	27,15	42,16	27,21	66,02	57,02	59,11	44,73	112,34	46,77
140	-	29,47	48,60	31,90	71,93	67,05	77,77	60,74	139,47	54,11
160	77,43	39,16	-	37,78	82,95	74,15	91,76	66,72	156,29	59,43
180	77,80	39,15	61,88	41,25	98,61	-	94,78	79,44	181,22	62,30
200	87,24	45,92	70,02	45,59	111,06	92,71	116,89	83,23	-	-

Considerando os fatores de calibração (K) e as intensidades líquidas medidas para os pontos das curvas das fibras vegetais, calcularam-se então os fatores de correção do efeito matriz (Mis) que estão apresentados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17, utilizando a equação 16.

Tabela 14 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de coco considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de coco

Faixas de trabalho das curvas da fibra de coco (mg kg ⁻¹)	Mis (mg kg ⁻¹) (K da matriz referência)		Mis (mg kg ⁻¹) (K da fibra de coco)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	-
20	-	545,2592	-	517,7672
40	523,1281	819,4035	637,21	778,0890
60	565,2831	-	688,56	-
80	-	-	-	-
100	495,3843	1054,0207	603,42	1000,8768
120	466,4567	1135,2864	568,18	1078,0451
140	438,3407	1144,8328	533,94	1087,1101
160	447,0471	1191,2580	544,54	1131,1945
180	433,7414	1278,2221	528,33	1213,7739
200	-	-	-	-

Tabela 15 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de eucalipto considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de eucalipto.

Faixas de trabalho das curvas da fibra de eucalipto (mg kg ⁻¹)	Mis (mg kg ⁻¹) (K da matriz referência)		Mis (mg kg ⁻¹) (K da fibra de eucalipto)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	-
20	498,77	1011,37	389,83	899,89
40	-	1512,74	-	1345,99
60	902,54	1632,76	705,40	-
80	736,08	-	-	-
100	894,65	2101,03	699,24	1869,42
120	843,96	1955,70	659,62	1740,11
140	-	2102,03	-	1870,31
160	902,35	1807,87	705,25	1608,58
180	1010,31	2034,38	789,63	1810,12
200	1001,10	1927,16	782,43	1714,72

Tabela 16 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de baronesa considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de baronesa.

Faixas de trabalho das curvas da fibra de baronesa (mg kg ⁻¹)	Mis (mg kg ⁻¹) (K da matriz referência)		Mis (mg kg ⁻¹) (K da fibra de baronesa)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	-
20	-	1067,498	-	2594,135
40	-	1548,479	-	3762,970
60	923,5415	-	845,96	-
80	-	-	-	-
100	1171,3552	1822,397	1072,96	4428,620
120	1242,9257	1951,391	1138,52	4742,090
140	1257,9294	1941,909	1152,26	4719,048
160	-	1873,914	-	4553,812
180	1270,2427	1930,813	1163,54	4692,082
200	1247,3043	1941,118	1142,53	4717,126

Tabela 17 - Fatores de correção do efeito matriz (Mis) calculados para a curva de análise direta de Pb e Ni da fibra de piaçava considerando os valores de K da matriz de referência (padrão) e de K das curvas da fibra de piaçava

Faixas de trabalho das curvas da fibra de piaçava (mg kg ⁻¹)	Mis (mg kg ⁻¹) (K da matriz referência)		Mis (mg kg ⁻¹) (K da fibra de piaçava)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	-
20	-	499,129	-	648,294
40	508,064	692,996	371,715	900,098
60	-	-	-	-
80	-	-	-	-
100	-	801,445	-	1040,958
120	793,725	931,206	580,713	1209,497
140	849,929	923,891	621,833	1199,997
160	842,303	954,774	616,253	1240,108
180	797,106	-	583,186	-
200	786,416	954,542	575,365	1239,807

Partindo dos fatores de correção do efeito matriz (Mis) e das intensidades líquidas de cada ponto das curvas das fibras vegetais e da matriz de referência de folha de pinheiro já apresentados, foram calculados então os valores de Y da Equação de 1º grau, considerado tanto o fator Mis calculado para “K” (fator de calibração) da curva da matriz de referência quanto para “K” da curva de análise direta da amostra; a fim de que, posteriormente, fosse encontrada a inclinação “mi” da reta e por fim, a concentração corrigida dos metais, Pb e Ni, nas matrizes de fibras vegetais em cada ponto da curva de análise direta.

Os valores de Y calculados estão apresentados nas Tabelas 18, 19, 20 e 21.

Tabela 18 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de COCO.

Faixas de trabalho das curvas da fibra de coco (mg kg ⁻¹)	Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da matriz referência)		Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da fibra de coco)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	-
20	-	762,89	-	724,43
40	762,43	848,47	928,70	805,69
60	864,72	-	1053,30	-
80	-	-	-	-
100	866,95	1013,46	1056,02	962,36
120	886,51	1187,06	1079,85	1127,21
140	786,10	1019,87	957,54	968,45
160	761,43	1061,10	927,49	1007,60
180	829,32	1002,59	1010,18	952,04
200	-	-	-	-

Tabela 19 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de eucalipto.

Faixas de trabalho das curvas da fibra de eucalipto (mg kg ⁻¹)	Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da matriz referência)		Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da fibra de eucalipto)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	-
20	860,46	762,89	672,51	678,79
40	--	848,47	-	754,94
60	864,72	-	675,84	-
80	-	-	-	-
100	866,95	1013,46	677,58	901,74
120	886,51	1187,06	692,87	1056,21
140	-	1019,87	-	907,44
160	761,43	1061,10	595,11	944,13
180	829,32	1002,59	648,17	892,07
200	747,17	1063,27	583,96	946,05

Tabela 20 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de baronesa.

Faixas de trabalho das curvas da fibra de baronesa (mg kg ⁻¹)	Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da matriz referência)		Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da fibra de baronesa)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	-
20	-	762,89	-	1853,91
40	-	848,47	-	2061,88
60	864,715	-	792,08	-
80	-	-	-	-
100	866,947	1013,46	794,12	2462,82
120	886,512	1187,06	812,05	2884,69
140	786,105	1019,87	720,07	2478,39
160	-	1061,10	-	2578,58
180	829,317	1002,59	759,65	2436,41
200	747,166	1063,27	684,40	2583,85

Tabela 21 - Valores de Y calculados para Mis considerando o fator K da curva da matriz de referência de folha de pinheiro e o fator K da curva da fibra de piaçava.

Faixas de trabalho das curvas da fibra de piaçava (mg kg ⁻¹)	Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da matriz referência)		Y (mg kg ⁻¹) (Mis com K da fibra de piaçava)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	0,00	-	0,00
20	-	762,89	-	990,88
40	762,4290	848,47	557,82	1102,04
60	-	-	-	-
80	-	-	-	-
100	-	1013,46	-	1316,34
120	886,5124	1187,06	648,60	1541,82
140	786,1048	1019,87	575,14	1324,66
160	761,4319	1061,10	557,09	1378,21
180	829,3165	-	606,75	-
200	747,1661	1063,27	546,65	1381,02

Baseando-se nos valores de Y encontrados, apresentados nas Tabelas 18, 19, 20 e 21, foi possível calcular as inclinações das retas representadas por “mi” considerando cada um dos pontos das curvas de análise direta de Pb e Ni das fibras vegetais. Os valores para as inclinações calculados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores de “mi” (inclinação da reta) calculados para cada ponto das curvas de análise direta de Pb e Ni das fibras vegetais baseados nos valores de Y calculados considerando o fator de correção do efeito de matriz “Mis” quando usado o fator “K” da curva de calibração da matriz de referência de folha de pinheiro.

Faixas de trabalho das curvas (mg kg ⁻¹)	“mi” para a Fibra de eucalipto		“mi” para a Fibra de baronesa		“mi” para a Fibra de piaçava		“mi” para a Fibra de coco	
	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni
0	-	-	-	0,00	-	0,00	-	-
20	43,02	38,14	-	38,14	-	38,14	-	38,14
40	-	21,21	-	21,21	19,06	21,21	19,06	21,21
60	14,41	-	14,41	-	-	-	14,41	-
80	-	-	-	-	-	-	-	-
100	8,67	10,13	8,67	10,13	-	10,13	8,67	10,13
120	7,39	9,89	7,39	9,89	7,39	9,89	7,39	9,89
140	-	7,28	5,62	7,28	5,62	7,28	5,62	7,28
160	4,76	6,63	-	6,63	4,76	6,63	4,76	6,63
180	4,61	5,57	4,61	5,57	4,61	-	4,61	5,57
200	3,74	5,32	3,74	5,32	3,74	5,32	-	-

A Tabela 22 traz os valores de “mi” (variável adimensional) calculados para cada ponto da curva de cada uma das fibras vegetais. Comparando os valores encontrados de inclinação para as diferentes fibras

estudadas observa-se que para todas as correções de efeito matriz, os valores de inclinação são os mesmos, diferindo apenas na ausência de determinados pontos nas curvas da análise direta das fibras vegetais, devido à exclusão prévia de alguns pontos, os “outliers”. A similaridade dos valores de “mi” entre as fibras vegetais só reforça ainda mais a teoria a respeito deste ser um fator de escala que facilmente adapta valores teóricos com dados experimentais para cada equipamento onde as análises quantitativas forem realizadas. Vale ressaltar ainda que, a inclinação da linha de calibração é um fator que representa a intensidade do analito puro e que, após a calibração, quando “mi” é conhecido, torna-se possível calcular os novos valores corrigidos de concentração (mg kg^{-1}), neste caso de Pb e Ni, em cada ponto da curva de análise direta das fibras vegetais (ROUSSEAU, 2009, 2013).

Com a correção do efeito matriz através do algoritmo linear, foi possível corrigir alguns dos valores das concentrações de Pb e Ni correspondentes à alguns dos pontos considerados nas curvas de análise direta das fibras vegetais. Estes novos valores de concentração foram expressos graficamente, a fim de que as correções fossem mais bem evidenciadas quando comparadas com as curvas de análise direta das fibras vegetais sem correção; onde foi observado graficamente, na sessão 4.2, o efeito matriz. Entretanto, na Tabela 23 estão presentes os valores de concentração previstos pela correção realizada para os pontos da curvas de Ni e Pb de cada uma das fibras

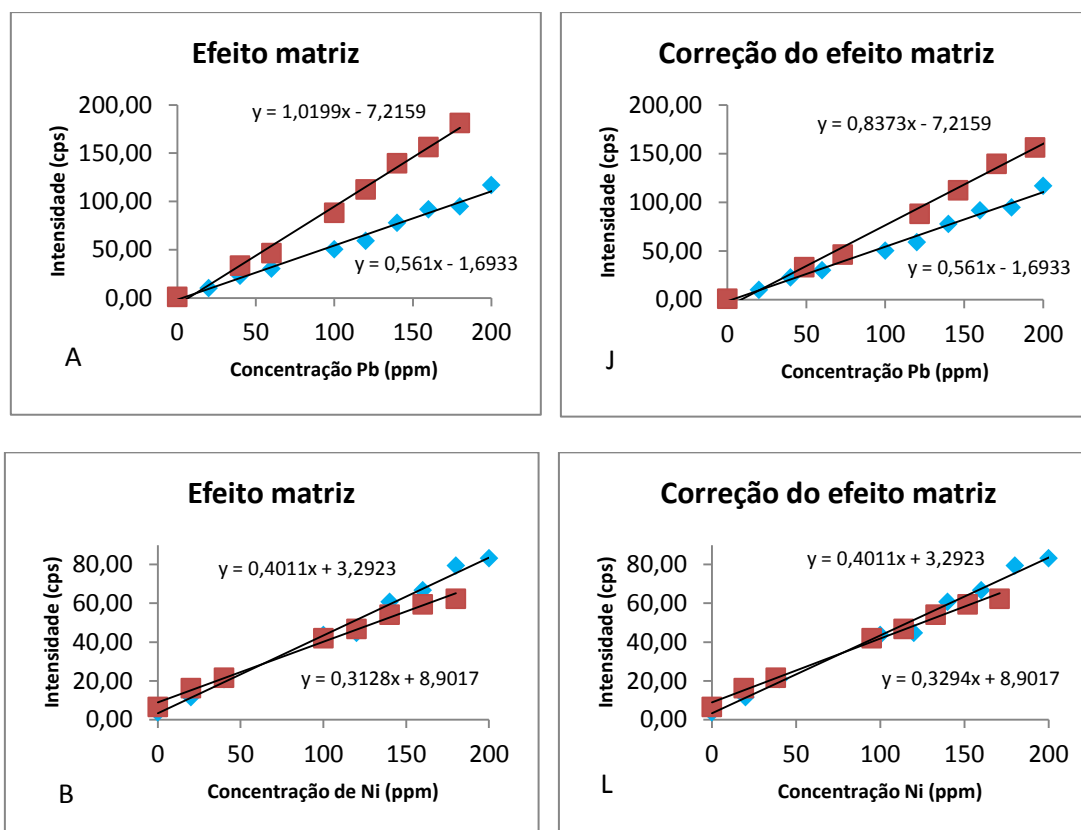
Tabela 23 - Valores de concentração (mg kg^{-1}) dos metais Ni e Pb em cada ponto das curvas das fibras vegetais corrigidas pelo algoritmo linear.

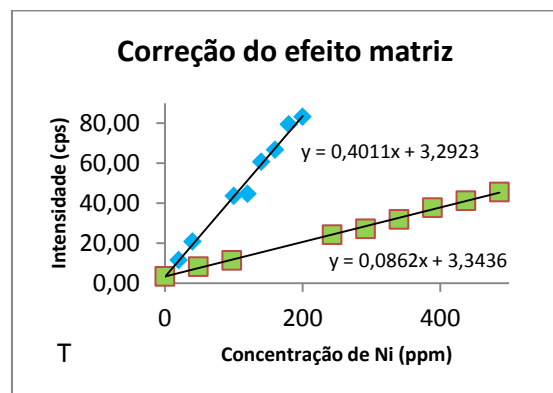
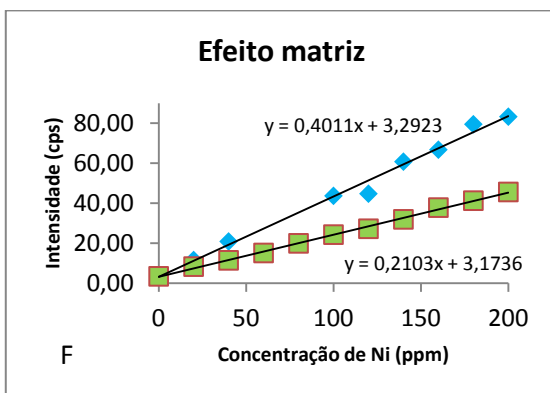
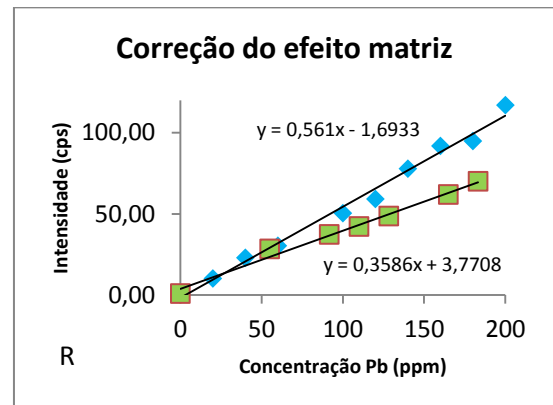
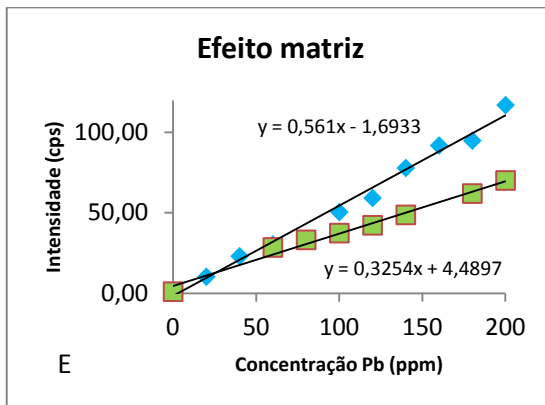
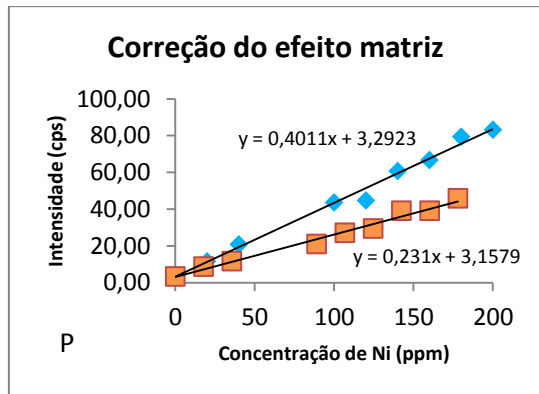
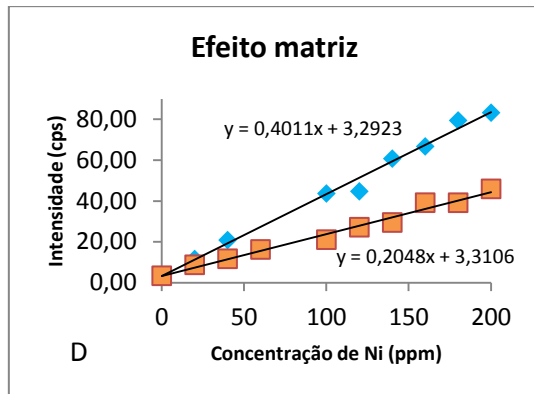
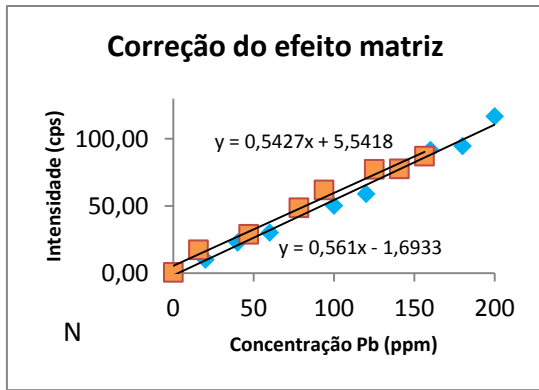
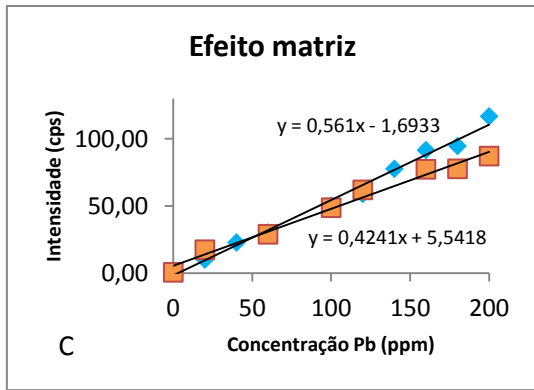
Faixas de trabalho das curvas (mg kg^{-1})	Fibra de coco (mg kg^{-1})		Fibra de eucalipto (mg kg^{-1})		Fibra de baronesa (mg kg^{-1})		Fibra de piaçava (mg kg^{-1})	
	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni
20	-	18,99	15,63	17,80	-	48,60	-	25,98
40	48,72	37,98	-	35,59	-	97,20	29,27	51,95
60	73,09	-	46,89	-	54,96	-	-	-
80	-	-	-	-	-	-	-	-
100	121,81	94,96	78,16	88,98	91,60	243,01	-	129,89
120	146,17	113,95	93,79	106,77	109,92	291,61	87,80	155,86
140	170,53	132,94	-	124,57	128,24	340,22	102,43	181,84
160	194,89	151,93	125,05	142,36	-	388,82	117,06	207,82
180	219,26	170,92	140,68	160,16	164,88	437,42	131,69	-
200	-	-	156,31	177,95	183,20	486,02	146,33	259,77

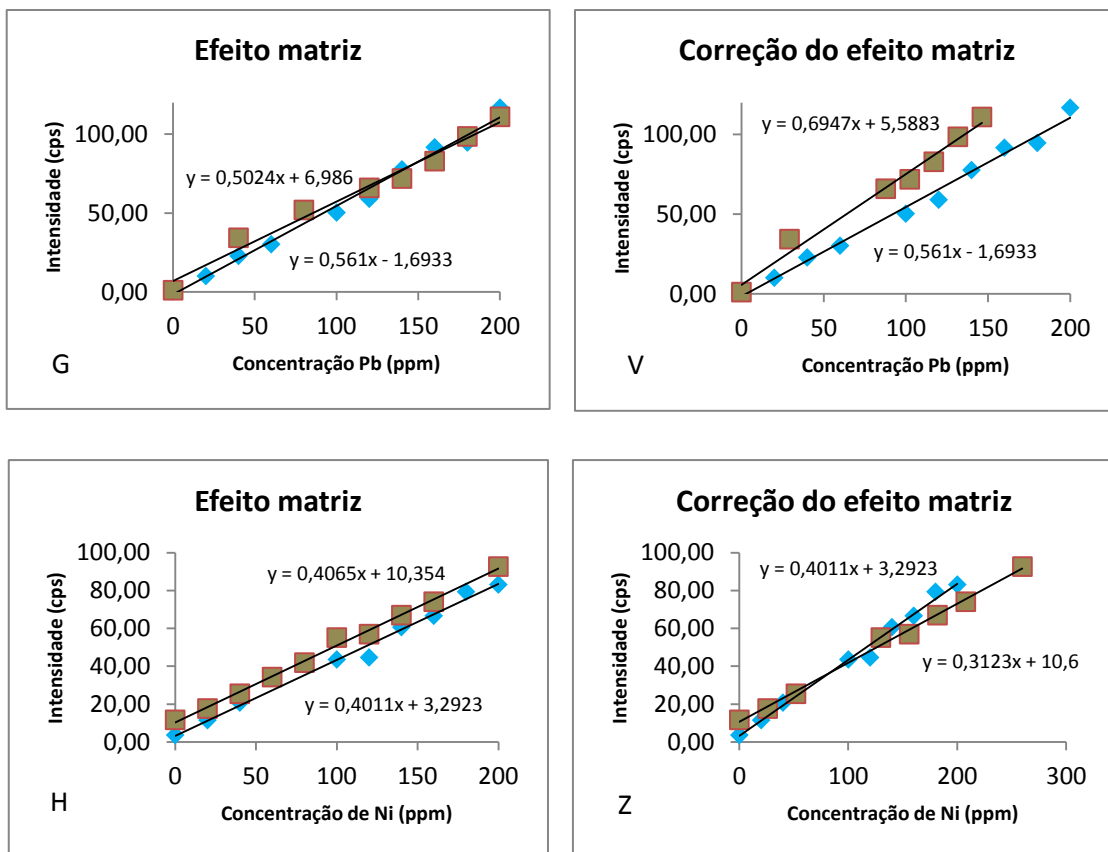
A partir dos resultados alcançados com a aplicação do algoritmo linear do MPF, apresentados nas Tabelas de 13 a 23, foram construídos gráficos representativos correspondentes à correção do efeito matriz para Pb e Ni nas curvas de análise direta das fibras vegetais. Nestes gráficos, apresentados na Figura 19, os pontos das curvas de análise direta foram corrigidos considerando os parâmetros já listados anteriormente.

Vale ressaltar que nas curvas de análise direta das fibras vegetais, considerando os metais Pb e Ni, para uma eficiente correção do efeito matriz, numa situação ideal, estas curvas devem estar completamente sobrepostas à curva da matriz de referência do metal correspondente (Pb ou Ni). Na Figura 18, avalia-se graficamente a eficiência na correção do efeito matriz das fibras vegetais com a aplicação do algoritmo fundamental linear do MPF.

Figura 18. Resultado da correção do efeito matriz nas curvas de análise direta do Pb e Ni para as fibras de coco de cor vermelha (A e J, B e L), eucalipto de cor laranja (C e N, D e P), baronesa de cor verde (E e R, F e T) e piaçava de cor marrom (G e V, H e Z).







Com base na Figura 18, observou-se que a correção do efeito matriz fora efetuada de maneira abrangente, ou seja, tanto para a curva de Ni quanto para a de Pb, apenas nas curvas correspondentes às fibra de coco e eucalipto. Na curva de Ni da fibra de coco, foi possível melhorar sua inclinação em relação à curva da matriz de referência, aumentando assim a proximidade entre ambas. Ainda assim é possível observar que a correção não fora tão eficiente em todas as concentrações, especialmente nas extremidades da curva, já que os valores de concentração tendem a se afastar da curva da matriz de referência. Já para a curva de Pb correspondente ainda à fibra de coco, houve também uma melhora na inclinação da curva de análise direta, muito embora, não o suficiente para corrigir efetivamente os pontos de concentração mais elevadas na faixa de 100 à 200 mg kg^{-1} . Entretanto é importante ressaltar que a melhora na inclinação destas curvas e a presença de intersecção entre elas e a curva da matriz de referência após a correção, resulta numa melhor previsão quantitativa dos metais Pb e Ni nestas curvas, tornando-as muito úteis para a análise de amostras de fibra de coco dentro desta faixa de concentração.

As correções do efeito matriz nas curvas de Pb e Ni da fibra de eucalipto foram satisfatórias, já que também houve uma melhora na inclinação de ambas curvas destes metais, entretanto, a ausência da intersecção na curva de Pb corrigida nesta fibra chama bastante a atenção, já que a curva sem correção deste metal possuía uma intersecção nas proximidades de 50 mg kg^{-1} . A correção trouxera para esta fibra uma melhora na inclinação da curva do Pb, o que conferiu proximidade entre seus pontos e os pontos correspondentes à curva da matriz de referência, possivelmente garantindo uma melhora na previsão quantitativa do Pb após a correção, em contrapartida, por conta dos ajustes realizados, a correção do efeito matriz nesta fibra também foi responsável pela redução da concordância entre os valores próximos de 50 mg kg^{-1} de Pb, concentração onde se encontrava anteriormente a intersecção entre as curvas de análise direta e a matriz de referência.

O gráfico P da Figura 18, resultado da correção aplicada à curva de Ni da fibra de eucalipto muito se assemelha ao aspecto do gráfico R, correspondente à curva corrigida de Pb da fibra de baronesa. Em ambas as curvas corrigidas se mantiveram após a correção, a intersecção nas proximidades da origem. Os valores de inclinação ficaram um pouco mais próximos dos correspondentes à matriz de referência, entretanto, não o suficiente para garantirem uma boa previsão, principalmente se valores a serem investigados estiverem acima de 100 ppm.

As únicas curvas nas quais as correções do efeito matriz não foram satisfatórias para a maioria das concentrações, tendo também sua expressão na inclinação das curvas, foram as curvas de Pb e Ni da fibra de piaçava e a curva de Ni da fibra de baronesa.

Na Figura 18, gráfico T relacionado à curva de Ni para a fibra de baronesa, o comportamento anômalo das curvas, observado após correção do efeito matriz, trouxe uma interpretação de que a correção do efeito matriz para este metal nesta fibra resultou numa redução considerável da sua inclinação em relação à curva da matriz de referência. Isso se deve à presença marcante de interferentes existentes na fibra de baronesa que mitigaram significativamente a possibilidade de ajuste desta curva para o Ni, inviabilizando a capacidade de previsão desta curva.

A correção do efeito matriz também não foi satisfatória para a curva de Pb na fibra de piaçava, como indicam os gráficos comparativos presentes na Figura 18. Através destes gráficos, observa-se que, o valor de inclinação da curva de Pb se distancia do valor da inclinação da curva da matriz de referência após aplicação do algoritmo linear. Uma evidência é o distanciamento progressivo entre os seus pontos e os pontos da curva da matriz de referência, além disso, observa-se nitidamente que a tendência à intersecção de ambas as curvas desaparece, reduzindo assim a capacidade de previsão de concentração de Pb nesta curva.

Em contrapartida, embora a aplicação da correção na curva de Ni da fibra de piaçava, gráfico Z, reduzisse o valor de inclinação acometendo a eficiência de correção do efeito matriz, a correção trouxera uma maior aproximação entre a curva de Ni e a curva da matriz de referência com o aparecimento de uma intersecção na faixa de concentração entre 50 à 100 mg kg⁻¹. A correção do efeito matriz nesta curva evidenciou a importância em considerar para a avaliação da correção do efeito matriz, não somente a inclinação, mas também a intersecção existente entre as curvas de Pb e Ni das amostras e da matriz de referência. Neste caso, especificamente, a intersecção conferiu um caráter de proximidade entre as curvas em um dado intervalo de concentração, ainda que os valores correspondentes à inclinação não fossem próximos em relação à matriz de referência.

Para a avaliação dos resultados da correção, foi realizado o teste estatístico de comparação das distribuições dos pontos das curvas do padrão e dos pontos das curvas das fibras corrigidas, a fim de avaliar se havia diferença significativa entre ambos os valores. O teste utilizado foi o de Kolmogorov-Smirnov, com 95% de confiança, com o auxílio do pacote estatístico STARTGRAPHICS plus. Este teste é realizado calculando a distância máxima entre as distribuições acumuladas dos pontos das curvas das amostras em relação ao padrão. Neste teste, se o valor de “p” encontrado for superior ao valor de p estimado em 0,05, não há evidência de diferença estatisticamente significativa entre as duas distribuições com 95% de confiança.

Os resultados obtidos com este teste mostraram que para todos os pontos das curvas corrigidas das fibras vegetais, com exceção apenas da curva de Ni para a fibra de baronesa, não havia diferença significativa entre os pontos de suas curvas e das curvas do padrão, com 95% de confiança. Os valores de “p” encontrados para cada distribuição entre os pontos das fibras e do padrão nas suas respectivas curvas de Ni e Pb, além dos valores da distância máxima entre as duas distribuições (fibras e padrão) constam na Tabela 24.

Tabela 24 - Resultados do teste estatístico Kolmogorov-Smirnov realizado com o pacote STARTGRAPHICS plus.

Fibras vegetais com aplicação de correção do efeito matriz	Distância máxima entre as distribuições (comparada com o padrão)		Valor de "p" (sendo p = 0,05)	
	Pb	Ni	Pb	Ni
Fibra de coco	0,2857	0,1428	0,9375	1,0000
Fibra de eucalipto	0,4285	0,2500	0,5587	0,9639
Fibra de baronesa	0,1667	0,7500	0,9999	0,0222
Fibra de piaçava	0,5000	0,2857	0,4487	0,9375

Ainda tem-se trabalhado na hipótese de que a eficiência na correção do efeito matriz para o Ni em algumas fibras, tais como as de coco e eucalipto, frente a outras como baronesa e piaçava, deve-se especialmente a composição química estrutural da parede celular destas fibras, que varia de espécie para espécie (TAIZ; ZEIGER, 2006). Acredita-se que os diferentes graus de cristalinidade da celulose nas fibras e especialmente na matriz de referência de folha de pinheiro, assim como também a variação nas porcentagens da hemicelulose, lignina e celulose, juntamente com uma série de fatores, como a existência de uma maior quantidade de grupos funcionais que acarretam na melhor capacidade de bioabsorção natural de metais de algumas fibras e as formas das ligações destes, justifiquem a dificuldade na correção do efeito matriz de fibras como baronesa, especialmente para o Ni, e também, a ineficácia na correção do efeito matriz em grandes intervalos de concentração, como observado em algumas curvas das fibras estudadas (SILVA; REZENDE; et. al., 2013).

4.7 Avaliação do modelo matemático de correção do efeito matriz

A validação do modelo do algoritmo linear do MPF foi realizada comparando a avaliação da exatidão do modelo com o comportamento de uma das curvas onde a correção do efeito matriz fosse significativa, neste caso, a curva escolhida fora correspondente à fibra de coco. As concentrações das amostras de fibra de coco obtidas com a análise direta, corrigidas pelo algoritmo linear no EDXRF e analisadas no MIP OES estão apresentadas nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 25 - Concentrações de Ni correspondentes aos pontos 20, 100 e 180 mg kg⁻¹ das amostras de fibra de coco obtidas pela análise direta com EDXRF, corrigida pelo algoritmo linear do MPF com EDXRF e MIP OES.

Fibra de coco contaminada com Ni (mg kg ⁻¹)	Análise direta EDXRF (mg kg ⁻¹)		Algoritmo linear MPF (mg kg ⁻¹)		MIP OES (mg kg ⁻¹)	
20	27,59	28,72 ± 1,53	18,99	18,80 ± 0,57	19,50	17,50 ± 2,29
	30,46		19,24		15,00	
	28,10		18,15		18,00	
Coefficiente Variação (%)	5,32		3,03		13,09	
100	100,95	100,62 ± 2,22	94,96	93,98 ± 2,86	52,50	51,00 ± 1,5
	98,25		96,22		51,00	
	102,65		90,76		49,50	
Coefficiente Variação (%)	2,20		3,04		2,94	
180	180,15	183,91 ± 3,59	170,92	169,16 ± 5,15	87,00	85,50 ± 1,5
	187,32		173,19		84,00	
	184,28		163,36		85,50	
Coefficiente Variação (%)	1,95		3,04		1,75	

Tabela 26 - Concentrações de Pb correspondentes aos pontos 20, 100 e 180 mg kg⁻¹ das amostras de fibra de coco obtidas pela análise direta com EDXRF, corrigida pelo algoritmo linear do MPF com EDXRF e MIP OES.

Fibra de coco contaminada com Pb (mg kg ⁻¹)	Análise direta EDXRF (mg kg ⁻¹)		Algoritmo linear MPF (mg kg ⁻¹)		MIP OES (mg kg ⁻¹)	
20	24,90	24,30 ± 1,45	22,9	23,33 ± 0,40	16,50	19,00 ± 2,30
	22,64		23,4		19,50	
	25,36		23,7		21,00	
Coefficiente Variação (%)	5,96		1,71		12,06	
100	120,13	119,38 ± 2,64	114,51	116,67 ± 2,02	96,00	94,00 ± 2,29
	121,57		117,00		91,50	
	116,45		118,50		94,00	
Coefficiente Variação (%)	2,21		1,73		2,44	
180	213,04	214,31 ± 3,96	206,10	210,00 ± 3,64	139,50	144,00 ± 4,50
	218,76		210,60		144,00	
	211,14		213,30		148,50	
Coefficiente Variação (%)	1,64		1,73		3,12	

Para avaliar a exatidão do método de correção do efeito matriz foi aplicado o teste T Student que verifica se há diferença significativa entre os valores preditos pelo modelo matemático e os valores experimentais através da comparação entre os valores de T calculados e T Tabelados, neste caso, realizado num nível de confiança de 95% e apresentado na Tabela 27.

Tabela 27 - Resultados da validação do modelo matemático do algoritmo linear do MPF comparando com o valor experimental com 95% de confiabilidade.

Fibra de coco contaminada com Ni (mg kg ⁻¹)	Valor predito pelo modelo (mg kg ⁻¹)	Valor do experimento (mg kg ⁻¹)	T calculado	T Tabelado 95% (n-1)
20	18,80	17,50	0,9500	4,310
100	93,98	51,00	<u>15,27</u>	
180	169,2	85,50	<u>16,80</u>	
Fibra de coco contaminada com Pb (mg kg ⁻¹)	Valor predito pelo modelo (mg kg ⁻¹)	Valor do experimento (mg kg ⁻¹)	T calculado	T Tabelado 95% (n-1)
20	23,33	19,00	3,230	4,310
100	116,7	94,00	<u>12,85</u>	
180	210,0	144,0	<u>19,75</u>	

De acordo com a Tabela 27, os valores de T calculados para o intervalo de concentração entre 100 mg kg⁻¹ e 180 mg kg⁻¹ para ambos metais Ni e Pb na fibra de coco são maiores que o valor de T Tabelado com 95% de confiança, sendo destacados na Tabela 27, o que significa que há diferença significativa entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais, exceto em intervalos menores de concentração, neste caso, intervalos menores ou iguais à 20 mg kg⁻¹. Avaliando os resultados encontrados com o teste T, observou-se que estes expressam o comportamento previsto e descrito pelas curvas corrigidas correspondentes à fibra de coco para Ni e Pb, onde a correção do efeito matriz não garante uma previsão aceitável nos intervalos acima de 100 mg kg⁻¹. Sendo assim, afirma-se que a comparação entre o ensaio de exatidão e o comportamento desta curva corrigida possibilita a validação do comportamento do modelo de correção do efeito matriz qualitativamente e quantitativamente.

5.0 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE Pb e Ni EM FIBRAS VEGETAIS POR EDXRF APLICANDO O ALGORITMO LINEAR DO MPF

Para a determinação de Ni e Pb em fibras vegetais por EDXRF aplicando o algoritmo linear do MPF, as amostras devem ser conduzidas à estufa à uma temperatura de (100 ± 2) °C durante 3h, seguido da moagem num moinho de facas e peneiramento numa malha de 325 mesh (0,04 mm de abertura). Devem ser determinados o teor de umidade e a massa específica das amostras selecionadas, à fim de considerar a massa seca das amostras e a quantidade em massa a ser utilizada nas análises por EDXRF. Posteriormente, faz-se necessária a caracterização das estruturas das amostras de fibras vegetais utilizando a Espectroscopia de Infravermelho (IV) e a Difractometria de raios X (DRX) e em seguida, com o intuito de investigar os elementos que fazem parte da composição das amostras de fibras vegetais, devem ser realizadas análises qualitativas no EDXRF utilizando filtros de <Ni-Ag>, com energias 30 KV, 300 μ A e ar atmosférico e filtros de <Cl-V> de alumínio fino, com energias 12kV, 550 μ A nas linhas principais para cada elemento. Desta forma, as curvas de análise direta das amostras de fibras vegetais podem ser confeccionadas e trabalhadas numa faixa de concentração onde a detecção é possível e confiável no EDXRF, neste caso, nas concentrações dos padrões de Ni e Pb de 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg kg^{-1} . O mesmo procedimento deve ser repetido para a matriz de referência escolhida para o estudo, neste caso, a folha de pinheiro (material de referência certificado NIST – Trace elements in Pine Needles 1575a). Por fim, considerando as intensidades líquidas correspondentes aos pontos das curvas de análise direta das amostras de fibras vegetais confeccionadas deve-se aplicar o algoritmo linear de correção do efeito matriz com base na equação geral de Rousseau (2013):

$$C_i = K_i \cdot I_i \cdot M_{is}$$

Onde C_i representa a concentração do analito “i” na amostra (ppm), K_i o fator de calibração da curva (cps^{-1}), I_i a intensidade líquida medida do analito (cps), e M_{is} o fator de correção do efeito matriz em dada intensidade do analito na amostra (ppm).

O comportamento da curva corrigida em relação à curva de análise direta, de modo geral, possibilitará uma melhor previsão das concentrações para os metais Pb e Ni, podendo ocorrer também apenas num dado intervalo de concentração dependendo especificamente do tipo de fibra e de sua constituição estrutural e organizacional.

6.0 CONCLUSÃO

A partir da investigação das propriedades físicas das fibras vegetais, dos grupos funcionais existentes em sua estrutura e do conhecimento de sua morfologia, configurando assim a caracterização destas amostras, foi possível compreender as características estruturais destas matrizes, sua complexidade. Os grupos funcionais presentes nas fibras evidenciam a sua complexidade e a potencial capacidade de ligações com elementos metálicos, que poderiam acontecer ao longo dos processos químicos de desenvolvimento e crescimento na natureza. O que se pôde observar é que para as diferentes fibras trabalhadas, o efeito matriz se expressou de diferentes formas, sendo que para algumas fibras, tendo destaque a fibra de coco, este efeito pôde ser eficientemente minimizado com a correção do efeito matriz pelo algoritmo linear.

A aplicação da correção do efeito de matriz para a fibra de coco utilizando o algoritmo linear do MPF obteve êxito para baixos intervalos de concentração de Pb e o Ni $\leq 20 \text{ mg kg}^{-1}$. Porém, a possibilidade de correção do efeito de matriz em amostras tão complexas como as vegetais, utilizando correções matemáticas sem recursos computacionais pode ser considerado um resultado interessante para a química analítica. Além disso, a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia estende assim a sua aplicabilidade, com o desenvolvimento de uma metodologia robusta de análise direta para posterior correção do efeito matriz utilizando amostras sólidas, requerendo o mínimo de preparo de amostra, um curto período de tempo de análise e possuindo baixo custo associado à reprodução da metodologia.

7.0 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- O aperfeiçoamento da correção do efeito matriz em diferentes matrizes vegetais utilizando o software do Método de Parâmetros Fundamentais;
- Realização de um comparativo entre os resultados alcançados nesta pesquisa para a fibra de coco aplicando o algoritmo linear do MPF, com a aplicação da correção utilizando o software do Método de Parâmetros Fundamentais;
- Corrigir o efeito de matriz utilizando um padrão certificado com características ainda mais similares à fibra de coco para fins de comparação e investigação da influência da escolha do padrão nos resultados da correção com o algoritmo fundamental;
- Desenvolvimento de método analítico que possa abranger uma ampla faixa de trabalho e que possam alcançar menores limites de detecção (LD) e quantificação (LQ);
- Ampliação do estudo para a investigação de outros metais tóxicos, além do chumbo (Pb) e do níquel (Ni);

8.0 REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos**. Química Nova, v. 25, n. 6, São Paulo, 2002.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. **Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater**. Journal of environmental management, v. 113, p. 170–83, 2012.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 174–181, 2007.

AZEVEDO, B. S. M; RIZZO, A. C. L; REICHEALD, D; WALCHAN, G. M; SOBRAL, L. G. S; LEITE, S. G. F; **Utilização de fibra da casca do coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluente**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. CETEM/ MCT. Rio de Janeiro - RJ, 2008.

BAILEY, S. E. et al. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals**. Water Research, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1998.

BROUWER, P. **Theory of XRF: Getting acquainted with the principles**. PANalytical, 3 ed, p. 7-56, 2010.

CARVALHO, R. F. **Compósitos de fibras de sisal para uso em reforço de estruturas de madeira**. Tese de Doutorado. USP/São Carlos. São Carlos, p.133, 2005.

CRESPILHO, F. N; SANTANA, C. G; REZENDE, M. O.O. **Tratamento De Efluente Da Indústria De Processamento De Coco Utilizando Eletroflotação**. Química Nova, V. 27, n. 3, p. 387-392, 2004

CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. **Calculation Methods for Fluorescent X-ray Spectrometry: Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters**. Analytical Chemistry, v.40, n.7, p. 1080-1086, 1968.

CHRISTENSEN, L. H.; PIND, N. **The Application of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence and the Fundamental Parameter Approach to the Analysis of Ni-Fe-Cr Alloys**. X-Ray Spectrometry, v. 10, p. 156-162, 1981.

CONTI, M.E.; CECCHETTI, G. **Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review**, Environmental Pollution, v.114, p. 471-492, 2001.

D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. N. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1473–1479, 2006.

DE BOER, D. K. G. **Fundamental parameters for X-ray fluorescence analysis**. *Spectrochimica Acta*, v. 44B, n. 11, p. 1171 – 1190, 1989.

DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre validação de Métodos analíticos: documento orientativo. INMETRO, Revisão: 04, 2011.

FELLENBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. Educação Pedagógica e Universitária, São Paulo, 1980.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

GIANNETTI, A. A. M. **Lignin as Additive in Polypropylene/Coir Composites: Thermal, Mechanical and Morphological Properties**. *Carbohydrate Polymers*, v.87, p. 2563-2568, 2012.

GREACKEN, R. E. V.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray Spectrometry**. New York, Ed.2, p. 51-53, 2002.

GREACKEN, R. E. V.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray Spectrometry**. New York, Ed.2, p. 355-356, 2002.

GROSS, E.; PIRES, M.; FERNANDES, V. **Curso teórico prático de técnicas em microscopia eletrônica**. Ilhéus-Bahia, Centro de Microscopia Eletrônica (CME) - UESC, 2014.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. **Adsorption of metal ions on lignina**. *Jornal of Hazardous Materials*, v.151, p. 134-142, 2008.

GUPTA, D.; CHATTERJEE, J. M.; GHOSE, R.; MITRA, A.K.; ROY, S.; SARKAR, M. **Energy-dispersive X-ray fluorescence study of elemental uptake in cauliflower**. *PRAMANA journal of physics*, v.76, n. 2, p. 345-349, 2011.

HATFIELD, R.; VERMERRIS, W. **Lignin formation in plants. The dilemma of linkage specificity**. *Plant Physiol*, V. 136, p. 1351-1357, 2001.

HERRERA-FRANCO, P. J., VALADAREZ-GONZÁLEA, A. **A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites**. *Composites: Part B*, v.36, p.597–608, 2005.

JOSEPH, K.; et al. **Natural fiber reinforced themoplastic composites. In: Natural polymer and agrofibers based composites**. São Carlos: USP/Unesp/Embrapa, 2000.

KATAOKA, Y. **Standardless X-ray fluorescence spectrometry**. The Rigaku Journal, v. 6, n. 1, p. 33-40, 1989.

KITOV, B. I. **Regularization procedure for the fundamental parameters method in X-ray fluorescence analysis**. Journal of Analytical Chemistry, v. 56, n. 2, p. 131-136, 2001.

KUMAR, R., OBRAI, S., SHARMA, A., **Chemical modifications of natural fiber for composite material**. Pelagia Research Library: Der Chemica Sinica, v. 2, n. 4, pp. 219-228, 2011.

LEÃO, R. M., **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2012.

LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.de; NISGOSKI, S., MAGALHÃES, W.L.E. **Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade**. Scientia Forestalis, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 188-189, 2013.

MANUAL ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. **Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material**. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 3, p. 362–372, 2009.

MARHOL, M. **Ion Exchangers in Analytical Chemistry**. Academia, Praga, p. 88-108, 1982.

MELQUIADES^b, F. L. et al. **Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system**. Talanta, v. 73, n. 1, p. 121–126, 2007.

MELO, M. L. S.; SOUZA, J. R. de; **Estudo do efeito matriz na determinação de metais em óleos básicos rerrefinados por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva**. Química Nova, v. 38, nº. 5, p. 614-621, 2015.

MELLO, A. P. A. **Sample preparation methods for subseqüente determination of metals and non-metals in crude oil—A review**, Analytica Chimica Acta, Brasil, v.746, p. 15– 36, 2012.

MERLINI, C. **Análise experimental de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira**, **Dissertação, 104f.** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MIRANDA, C. S. **Effect of surface treatment on properties of bagasse piassava fiber *Attalea funifera Martius***. Química Nova, v. 38, n. 2, p. 161–165, 2014.

MUSSIG, J. **Industrial applications of natural fibers: Structure, Properties and Technical Applications**. Department of Biomimetics, Hochschule Bremen – University of Applied Sciences, Bremen – Germany, p. 13-18, 2010.

MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M. P. **Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials I. hemp fibres**. Journal of materials science, 41, p. 2483-2496, 2006.

MWAIKAMBO, L.Y.; ANSELL, M. P. **Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforced materials II. Sisal fibres**. Journal of materials science, 41, p. 2497-2508, 2006.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S. **Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X**. Química Nova, 24, p. 531-539, 2001.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of Biochemistry**. Worth Publishers, New York - NY, 3^a ed., 2000.

OMOTE, J; KOHNO, H; TODA, K. **X-Ray fluorescence'analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples**. Analytica Chimica Acta, 307, p. 117-126, 1995.

PASCALICCHIO, A. **Contaminação por metais pesados: Saúde pública e medicina ortomolecular**, Annablume, São Paulo, 2002.

PINO, G. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*cocos nucifera*)**. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica –PUC, Rio de Janeiro. 2005.

POTTS, P. J.; WEBB, P. C. **X-ray fluorescence spectrometry**. Journal of Geochemical Exploration, 44, p. 251-296, 1992.

PYTLAKOWSKA, K.; SITKO, R. **Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry combined with dispersive liquid–liquid microextraction for simultaneous determination of zinc and copper in water samples**. Polônia, Anal. Methods 5, 6192–6199, 2013

QUERALT, I.; OVEJERO, M.; CARVALHO, M.L.; MARQUES, A. F.; LLABRÉS, J.M. **Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques**. X-Ray Spectrometry, v. 34, p. 213-217, 2005.

RAMBO, C. R. **Materiais avançados inspirados na natureza: estruturas celulares, fibras e compósitos**. Exacta, Universidade Nove de Julho, São Paulo-SP, vol.4, n.1, pp.95-103, 2006.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. **Adsorção de Metais Pesados em Serragem de Madeira Tratada com Ácido Cítrico**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.11, n. 1, p. 21-26, 2006.

ROUSSEAU, R.M. **Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis – A tutorial**. Spectrochimica Acta Part B 61, p. 774-775, 2006.

ROUSSEAU, R. **How to apply the fundamental parameters method to the quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials**. Journal of Geosciences and Geomatics, v.1, n.1, p. 1-7, 2013.

ROUSSEAU, R.M. **The quest for a fundamental algorithm in X-ray fluorescence analysis and calibration**. The Open Spectroscopy Journal, v.3, p. 31-42, 2009.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer**. Textile Research Journal, v.29, n.10, p.786-794, 1959.

SHERMAN, J. **The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures**. Spectrochimica Acta, v. 7, p. 283-306, 1955.

SHIRAIWA, T.; FUJINO, N. **Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis**. Japanese Journal of Applied Physics, v. 5, p. 886-899, 1966.

SILVA, K. M. D. da; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A. da; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S. **Caracterização físico-química da fibra de coco verde para adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas**. Engevista, v. 15, n. 1, p. 43-50, 2013.

SITKO, R. **Quantitative X-ray fluorescence analysis of sample of less than 'infinite thickness': difficulties and possibilities**. Spectrochimica Acta Part B 64, p. 1161-1172, 2009.

SITKO, R. **Study on the influence of X-ray tube spectral distribution on the analysis of bulk samples and thin films: Fundamental parameters method and theoretical coefficient algorithms**. Spectrochimica Acta Part B 63, p. 1297-1302, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, S. J. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; PAOLI, M. A. **Characterization of lignocellulosic curaua fibres**. Carbohydrate Polymer, n.77, p. 47-53, 2009.

SOUSA NETO, V. D. O. **Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. [s.l.] 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SUDDLELL, B.C.; EVANS, W.J. **Natural fiber composites in automotive applications**. Florida: Taylor & Francis, cap.7, 2005.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**, 3ª Edição, Editora Artmed, Porto Alegre – RS, p. 301-343 , 2006.

THOMPSON, Michael; ELLISON, Stephen L. R.; WOOD, Roger. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v. 74, n. 5, p. 835–855, 2002.

TURQUETTI, C. A., **Treinamento MINIPAL**. Apresentação para treinamento do equipamento de EDXRF Minipal, Ilhéus, Bahia, 2011.

WEGRZYNEK, D.; HOLYNSKA, B.; OSTACHOWICZ, B. **A comparison of the performance of a fundamental parameter method for analysis of total reflection X-ray fluorescence spectra and determination of trace elements, versus an empirical quantification procedure**. Spectrochimia Acta Part B 53, p. 44, 1998.

WHO, **World Helth Organization Guidelines for Drinking-water Quality**, Nickel in Drinking-water, p. 22, 2005.

WHO, **World Helth Organization**, Preventing disease through healthy environments exposure to lead: A major public health concern, Suíça, 2010.

YAN, P. **Fractionation of lignin from eucalyptus bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids**. Green Chemistry, v. 17, p. 4913–4920, 2015.

8.0 APÊNDICE

Figura 19 - Curva de calibração do Pb na fibra de coco .

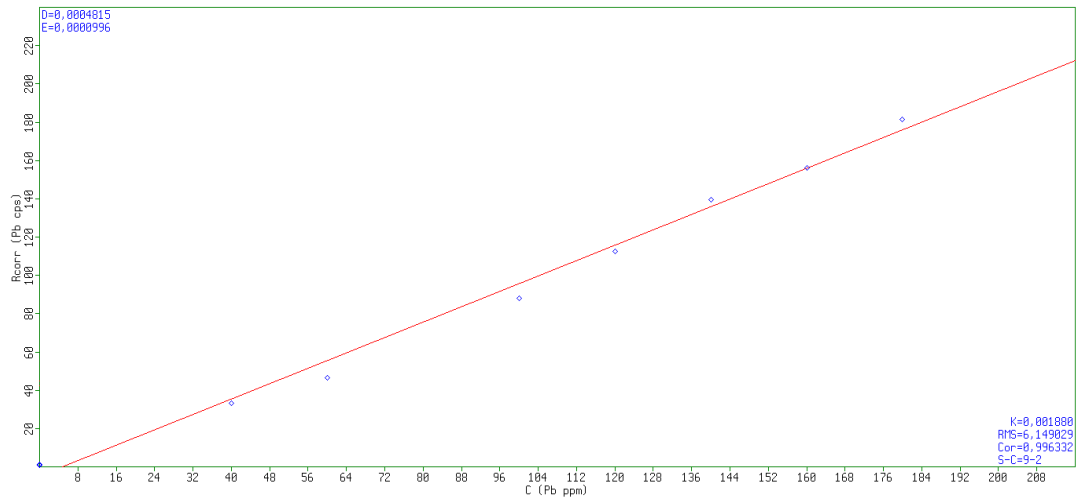


Figura 20. Curva de calibração do Ni na fibra de coco.

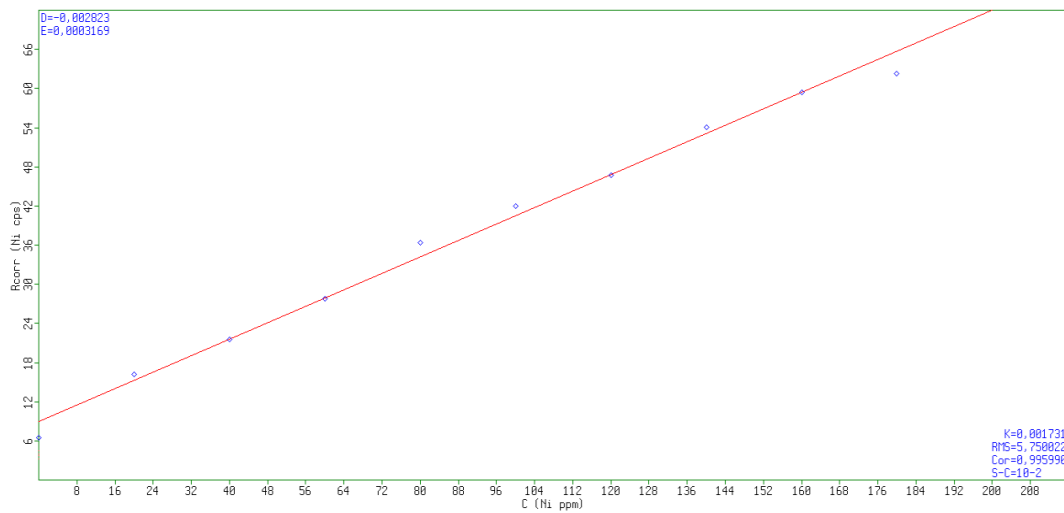


Figura 21 - Curva de calibração do Ni na fibra de eucalipto

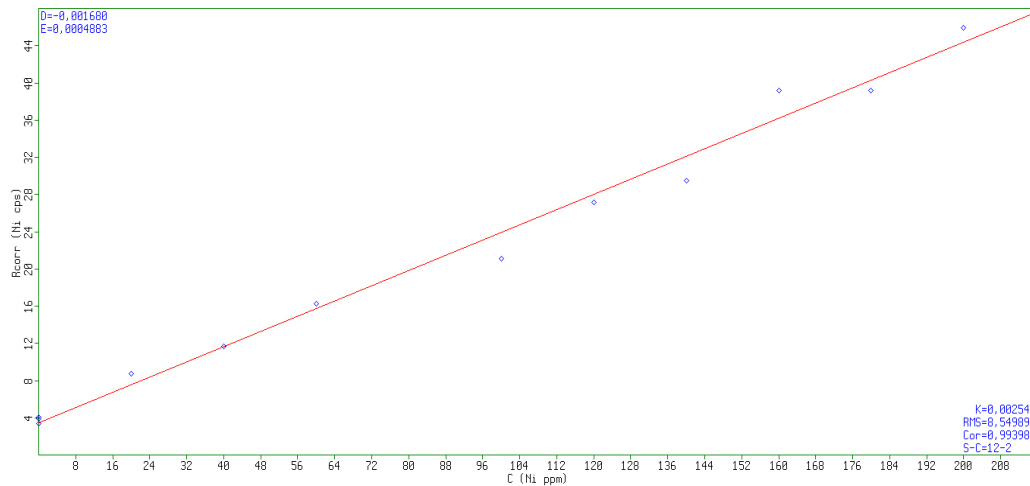


Figura 22 - Curva de calibração do Pb na fibra de eucalipto

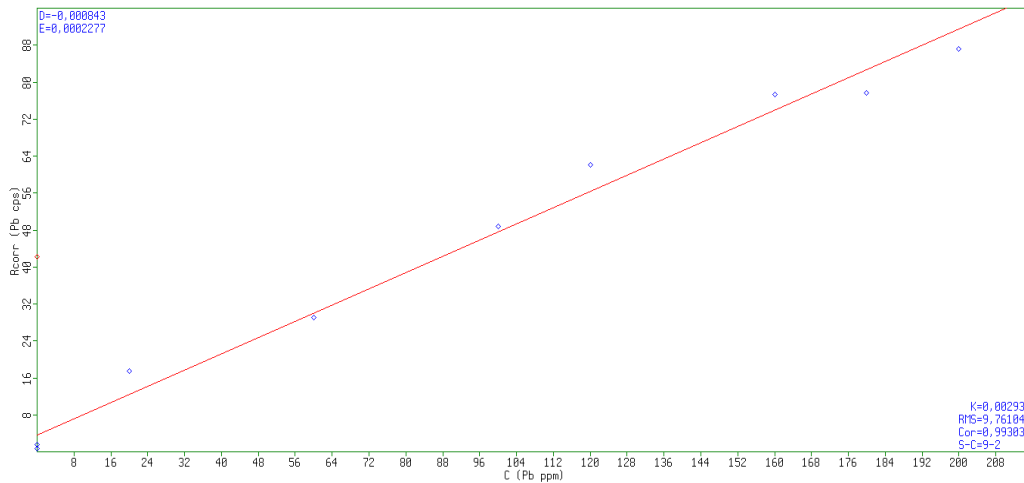


Figura 23 - Curva de calibração do Ni na fibra de baronesa

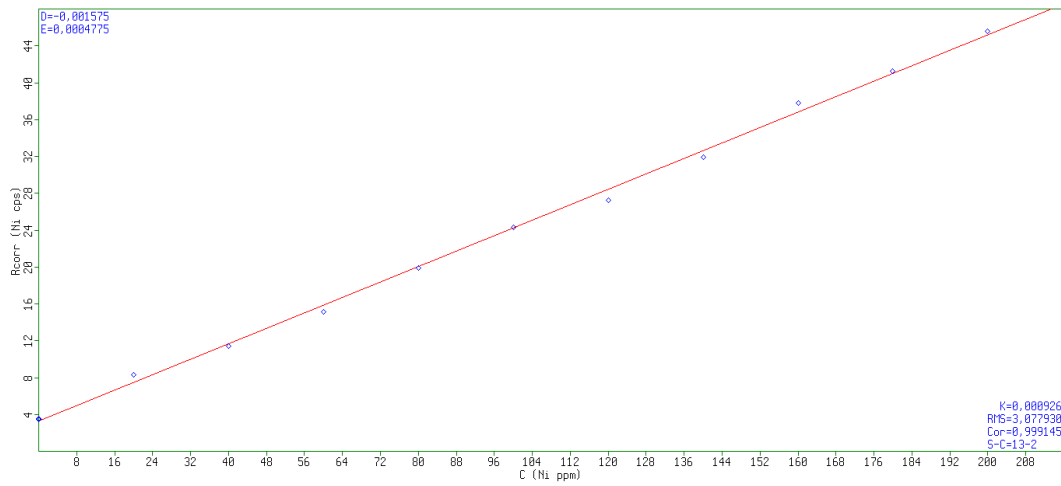


Figura 24 - Curva de calibração do Pb na fibra de baronesa

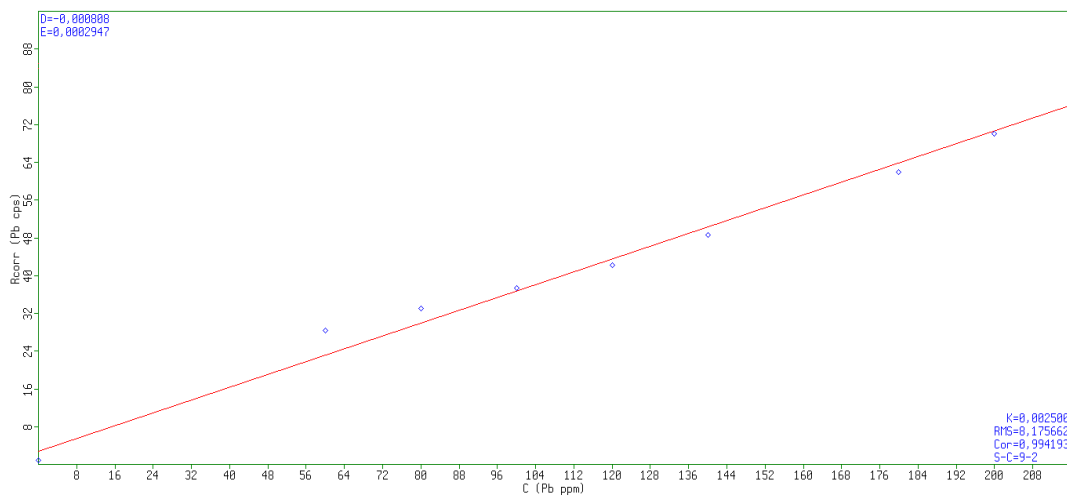


Figura 25 - Curva de calibração do Pb na fibra de piaçava.

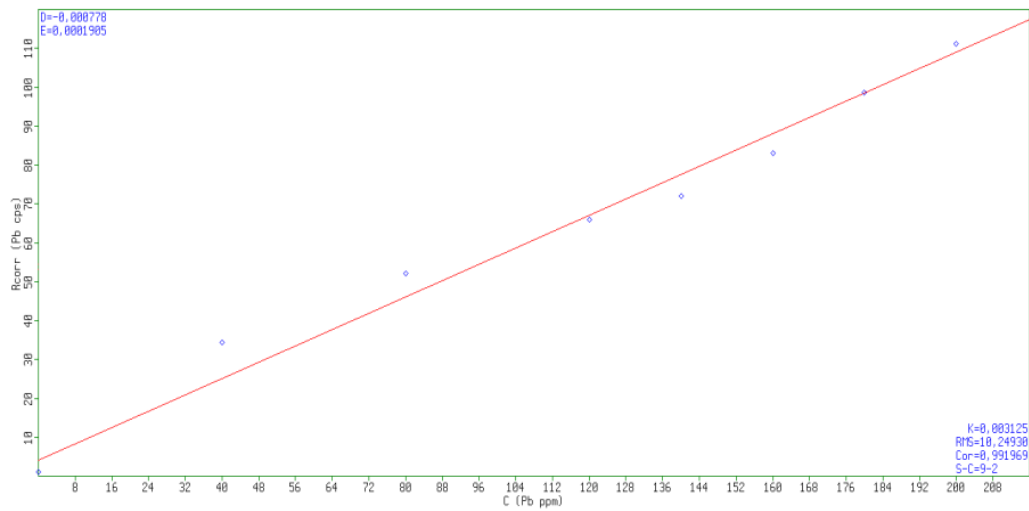


Figura 26 - Curva de calibração do Ni na fibra de piaçava

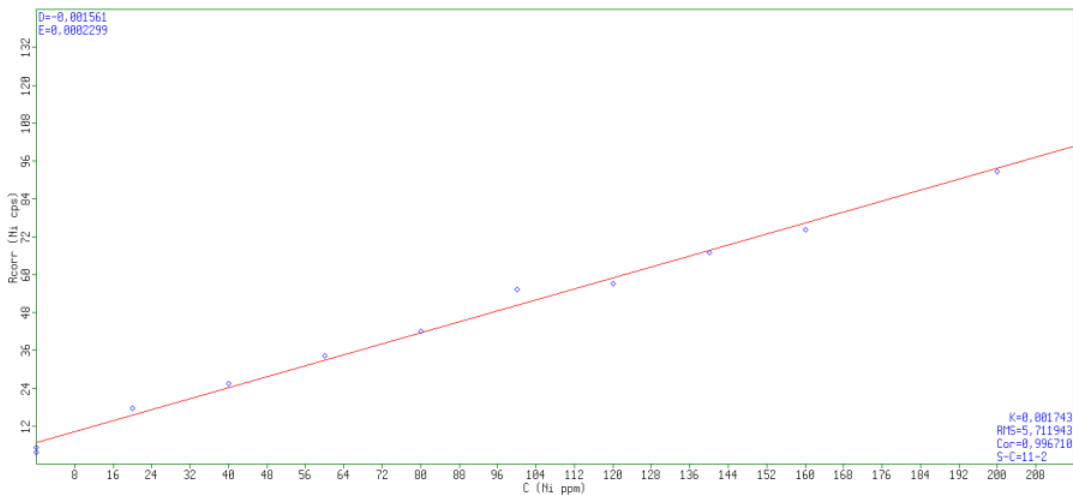


Figura 27 - Curva de calibração do Pb na matriz de referência de folha de pinheiro

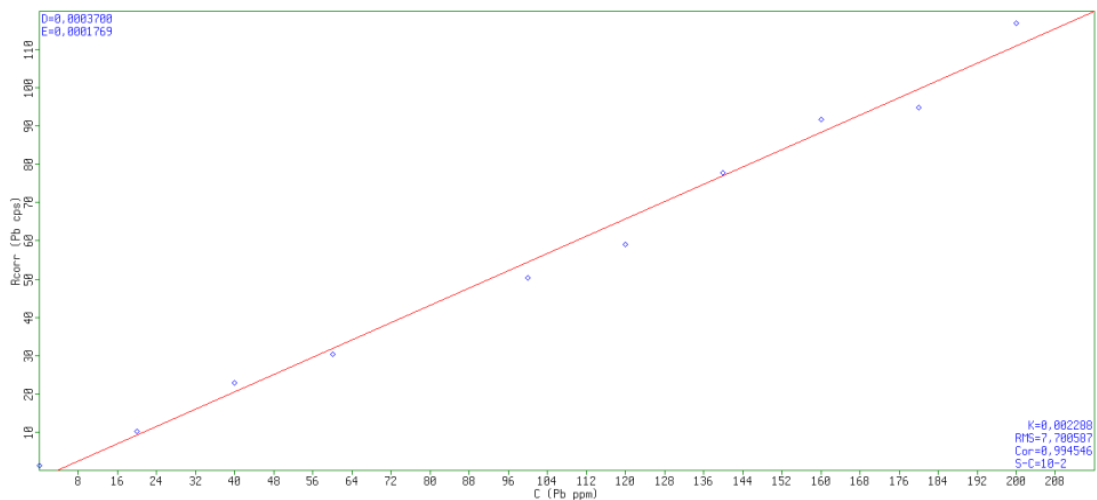
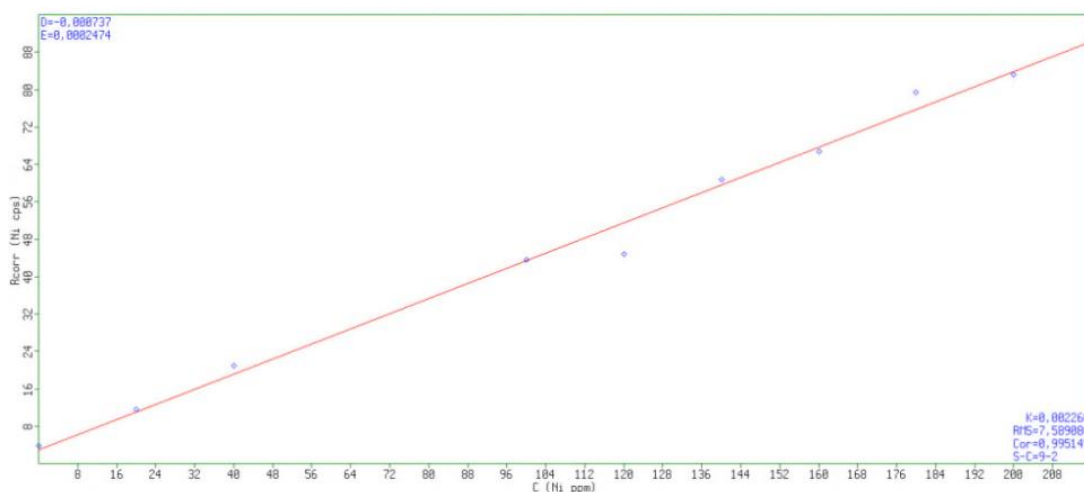


Figura 28 - Curva de calibração do Ni na matriz de referência de folha de pinheiro



O teor de umidade foi calculado para cada uma das matrizes através dos dados recolhidos experimentalmente presente nas Tabelas de 28 a 31.

Tabela 28 - Teor de umidade da fibra de coco

Replicatas	Peso do vidro relógio (g)	Peso ao ar (g)	Peso após estufa + vidro relógio(g)	Peso após estufa (g)	UMIDADE (%)
1	39,0581	0,5000	39,5200	0,4619	7,6200
2	39,0077	0,5000	39,4738	0,4661	6,7800
3	39,3052	0,5001	39,7701	0,4649	7,0386
4	39,1147	0,5000	39,5804	0,4657	6,8600
5	39,7495	0,5000	39,2158	0,4663	6,7400
MÉDIA					7,0077
Desvio padrão amostral					0,3609

Tabela 29 - Teor de umidade da fibra de eucalipto

Replicatas	Béquer (g)	Peso ao ar (g)	Peso após estufa + béquer (g)	Peso após estufa (g)	UMIDADE (%)
1	20,8132	0,5000	21,2717	0,4585	8,3000
2	20,4217	0,5000	20,8825	0,4608	7,8400
3	20,0440	0,5000	20,4993	0,4553	8,9400
4	20,9049	0,5000	21,3671	0,4622	7,5600
5	20,5953	0,5000	21,0567	0,4614	7,7200
MÉDIA					8,0720
Desvio padrão amostral					0,5580

Tabela 30 - Teor de umidade da fibra de baronesa

Replicatas	Béquer (g)	Peso ao ar (g)	Peso após estufa + béquer (g)	Peso após estufa (g)	UMIDADE (%)
1	20,9417	0,5001	21,4058	0,4641	7,1986
2	20,9493	0,5000	21,4119	0,4626	7,4800
3	16,7608	0,5001	17,2219	0,4611	7,7984

4	21,0020	0,5001	21,4658	0,4638	7,2585
5	20,6540	0,5001	21,1143	0,4603	7,9584
MÉDIA					7,5387
Desvio padrão amostral					0,3321

Tabela 31 - Teor de umidade da fibra de piaçava

Replicatas	Béquer (g)	Peso ao ar (g)	Peso após estufa + béquer (g)	Peso após estufa (g)	UMIDADE (%)
1	20,8149	0,5001	21,2629	0,4480	10,4179
2	20,0446	0,5000	20,4948	0,4502	9,9600
3	20,6895	0,5001	21,1378	0,4483	10,3579
4	18,1315	0,5001	18,5814	0,4499	10,0379
5	20,9057	0,5001	21,3554	0,4497	10,0779
MÉDIA					10,1703
Desvio padrão amostral					0,2042

A massa específica das matrizes vegetais foram calculadas para cada amostra de matriz individualmente através dos dados recolhidos experimentalmente das 5 replicatas, apresentadas nas Tabelas de 32 à 35.

Tabela 32 - Massa específica da fibra de coco

Replicatas	Massa (g)	Vol. Inicial (cm ³)	Vol. Final (cm ³)	Variação de vol. (cm ³)	Massa específica (g cm ⁻³)
1	0,3000	5,0	5,2	0,2	1,5000
2	0,3001	5,0	5,2	0,2	1,5005
3	0,3000	5,0	5,2	0,2	1,5000
4	0,3001	5,0	5,2	0,2	1,5005
5	0,3000	5,0	5,2	0,2	1,5000

Tabela 33 - Massa específica da fibra de baronesa

Replicatas	Massa (g)	Vol. Inicial (cm ³)	Vol. Final (cm ³)	Variação de vol. (cm ³)	Massa específica (g cm ⁻³)
1	0,2001	7,0	7,2	0,2	1,0005
2	0,2001	7,0	7,2	0,2	1,0005
3	0,2000	7,0	7,2	0,2	1,0000
4	0,2000	7,0	7,2	0,2	1,0000
5	0,2001	7,0	7,2	0,2	1,0005

Tabela 34 - Massa específica da fibra de eucalipto

Replicatas	Massa (g)	Vol. Inicial (cm ³)	Vol. Final (cm ³)	Variação de vol. (cm ³)	Massa específica (g cm ⁻³)
1	0,4000	5,0	5,2	0,2	2,0000
2	0,4001	5,0	5,2	0,2	2,0005
3	0,4000	5,0	5,2	0,2	2,0000
4	0,4000	5,0	5,2	0,2	2,0000
5	0,4000	5,0	5,2	0,2	2,0000

Tabela 35 - Massa específica da fibra de piaçava

Replicat.	Massa (g)	Vol. Inicial (cm ³)	Vol. Final (cm ³)	Varição de vol. (cm ³)	Massa específica (g cm ⁻³)
1	0,5001	5,0	5,4	0,4	1,2503
2	0,5000	5,0	5,4	0,4	1,2500
3	0,5000	5,0	5,4	0,4	1,2500
4	0,5000	5,0	5,4	0,4	1,2500
5	0,5000	5,0	5,4	0,4	1,2500