

CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE ELEMENTOS PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, EM SUPLEMENTOS MINERAIS PARA ANIMAIS

II. DISPERSÃO DE ENERGIA¹

ORGHÊDA LUIZA A. D. ZUCCHI², VIRGÍLIO F. DO NASCIMENTO FILHO³ e SILVANA M. SIMABUCO⁴

RESUMO - Estabeleceu-se uma metodologia para caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, em amostras de suplemento mineral para animais, por meio da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) com excitação com fontes radioativas (⁵⁵Fe, ²³⁸Pu e ¹⁰⁹Cd) e detecção dos raios X com detector semi-condutor de Si(Li). Com o emprego de amostras-padrão sintéticas foi verificada a ocorrência do efeito matriz, cuja correção foi efetuada através de um modelo estatístico multivariado, que possibilita a análise quantitativa de macroelementos, como o Al, Si, P, S, Cl, K e Ca, além de se estimar a concentração da fração-leve ($Z < 13$). Com base nestas concentrações e no emprego dos parâmetros fundamentais, foi possível quantificar microelementos Mn, Fe, Co, Cu e Zn) e elementos não-essenciais (Ti, Br, Rb, Sr, Zr e Nb).

Termos para indexação: macroelementos, microelementos, detector semicondutor de Si(Li), fontes radioativas.

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE CHARACTERIZATION OF ELEMENTS BY X- RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE IN MINERAL SUPPLEMENT FOR LIVESTOCK II. ENERGY DISPERSION

ABSTRACT - A methodology was developed to evaluate the chemical concentration in mineral supplement for livestock samples, using energy dispersive X-ray fluorescence technique (ED-XRF), with radioactive sources (⁵⁵Fe, ²³⁸Pu and ¹⁰⁹Cd) for the excitation and Si(Li) semiconductor for the X-rays detection. When synthetic standard samples were used, the matrix effect was observed, which was corrected by a multivariate statistical model allowing the quantitative analysis of macroelements, such as Al, Si, P, S, Cl, K and Ca, and also the light fraction (elements with atomic number lower than 13). Based on these concentrations and using fundamental parameters technique, concentration of some microelements (Mn, Fe, Co, Cu and Zn) and non-essential elements (Ti, Br, Rb, Sr, Zr and Nb) was quantified as well.

Index terms: macroelements, microelements, Si(Li) semiconductor, radioactive sources.

INTRODUÇÃO

A técnica instrumental de fluorescência de raios X baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes

da amostra através da dispersão de energia (Simabuco, 1984; Nascimento Filho et al., 1991; Simabuco, 1993) ou comprimento de onda (Lucas-Tooth & Pyne, 1964; Criss & Birks, 1968; Tertian, 1968; Garcia-González et al., 1992).

No sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), empregam-se detectores capazes de produzir pulsos elétricos de amplitudes proporcionais às energias características dos raios X emitidos pelos elementos, que constituem as amostras. Por estarem os detectores acoplados a um analisador de pulsos multicanal, este sistema permite a realização de uma análise multielementar simultânea.

¹ Aceito para publicação em 24 de agosto de 1995.

² Física, Dr.^a, Prof.^a, Dep. de Física e Química - FCFRP/USP, Av. do Café, s/n. CEP 14040-970 Ribeirão Preto, SP.

³ Eng. Agr., Dr., Prof. Dep. de Física e Meteorol. - ESALQ/USP Metodol. de Radioisótopos - CENA/USP. Av. Centenário, nº 303, Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba, SP.

⁴ Física, Dr.^a, Prof.^a, Dep. de Hidráulica e Saneamento - FEC/UNICAMP. Caixa Postal 6021, CEP 13081-970 Campinas, SP.

Uma das vantagens apresentada por este sistema, com excitação radioisotópica (Nascimento Filho & Simabuco, 1985/86; Simabuco & Nascimento Filho, 1994a, 1994b), está ligada ao baixo custo do equipamento e facilidade operacional. Entretanto, apresenta a desvantagem de empregar fontes radioativas de alta atividade que exigem o emprego permanente de blindagem, além de alguns radioisótopos necessitarem de substituição periódica, por possuírem meia-vida curta.

Uma das dificuldades encontradas no emprego desta técnica é a interferência interelementar (efeito matriz), daí a necessidade de desenvolver metodologias específicas para a sua correção. Além disso, algumas vezes são necessários padrões certificados tanto para desenvolver como para validar as metodologias para análises quantitativas.

Os suplementos minerais são empregados para suprir as deficiências de elementos minerais essenciais na nutrição animal. A interdependência dos elementos no metabolismo animal exige um criterioso controle de qualidade na formulação destes suplementos. Dessa forma, é necessário o emprego de metodologias capazes de estimar com precisão e exatidão as concentrações destes elementos, de modo rápido, simultâneo, e com baixo custo, e, para isto, a técnica de fluorescência de raios X mostra-se promissora. Esta técnica pode também fornecer dados sobre concentração de elementos químicos como Ti, Br, Sr etc., e assim, possibilita a identificação das prováveis fontes dos macroelementos utilizados na formulação dos suplementos. Por outro lado, as fontes de P estão sujeitas a fraude (Sousa, 1985), principalmente pelo alto custo da matéria-prima e pela facilidade de se utilizar produtos similares.

Estabeleceu-se, assim, uma metodologia para um sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia e com excitação radioisotópica, empregando-se modelo estatístico multivariado na quantificação dos macroelementos e parâmetros fundamentais para os microelementos essenciais e os não-essenciais.

MATERIAL E MÉTODOS

Para análise das amostras, empregou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão

de energia, fabricado pela EG & G ORTEC, EUA, e em operação na Seção de Metodologia de Radioisótopos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP, Piracicaba, SP, constituído de um detector semiconductor de Si(Li), de 5,1 mm de espessura e 6,0 mm de diâmetro, com janela de 25,4 µm de berílio, camada de 20 nm de ouro e uma "camada morta" de 0,1 µm de silício (mod. SPL-06165-P), acoplado a um amplificador (mod. 572) e placa analisadora de pulsos multicanal (mod. Spectrum ACE-4k), inserida em um microcomputador.

Foram utilizadas três fontes radioativas anelares: ^{55}Fe , ^{238}Pu e ^{109}Cd . A fonte de ^{55}Fe tem diâmetros interno e externo de 12,6 e 50,5 mm, respectivamente, e foi fabricada pela E.I. du Pont de Nemours & Co, EUA, com atividade de 1,71 GBq (46,3 mCi) em 05/10/93. Tanto a fonte de ^{238}Pu como a de ^{109}Cd têm as mesmas dimensões: 22,5 e 38,0 mm de diâmetros interno e externo, respectivamente, tendo sido fabricadas pela Amersham International, Inglaterra, com atividades de 3,61 GBq (97,6 mCi) e 120,2 MBq (3,25 mCi), respectivamente, em 26/03/93.

Um arranjo instrumental, para acomodar a fonte radioativa, detector e amostra, desenvolvido na Seção de Metodologia de Radioisótopos, possibilitou analisar as amostras sob vácuo, quando excitadas com a fonte de ^{55}Fe , evitando a absorção, pelo ar, dos raios X de baixa energia emitidos pelos elementos Al, Si, P e S, e, também, o aparecimento do pico característico do elemento argônio. Outros detalhes sobre a instrumentação eletrônica, fontes radioativas e arranjo experimental são descritas em Simabuco (1993).

A granulometria das amostras de suplemento mineral foi reduzida a 0,053 mm, com auxílio de um moinho de ágata. Posteriormente, as amostras foram secadas a 105 °C, por duas horas. Foram preparadas, para cada amostra de suplemento mineral, três pastilhas (3,5 cm de diâmetro), contendo, cada uma, 3 g de material, resultando em uma densidade superficial de 311,8 mg.cm⁻². As amostras de suplemento foram obtidas de diferentes fornecedores, e as concentrações nominais (fornecidas nos rótulos pelos fabricantes) dos elementos nessas amostras encontram-se na Tabela 1.

Através de análises semiquantitativas, feitas anteriormente, foi selecionada a faixa de concentração de cada elemento, para a preparação de 20 amostras-padrão. Dentro desta faixa, a concentração do elemento em cada amostra-padrão foi escolhida mediante um programa de computador, com base em números ao acaso, completando-se a massa total de 3 g com NaCl. A concentração de cada elemento presente nas amostras-padrão é apresentada na Tabela 2. Nesta tabela, também é apresentada a soma das concentrações dos elementos de número atômico inferior a 13, denominada "fração-leve".

TABELA 1. Concentrações nominais dos micro e macroelementos presentes nas amostras de suplemento mineral.

Amostra (n ^o)	Concentração (%)										
	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Co	I	Se	Na	Ca	P
1	0,26	0,08	0,12	0,227	0,15	0,0178	0,013	0,0009	**	12,0	6,5
3	0,8	0,15	0,40	0,55	0,13	0,035	0,03	0,001	**	22,3	18,0
4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
6	**	**	**	**	**	**	**	**	**	27,0	19,0
7	**	0,175	0,125	0,20	0,25	0,001	0,001	0,0003	4,0	18,0	5,0
8	**	0,175	0,125	0,20	0,03	0,001	0,001	0,0003	4,0	20,0	7,0
9	0,5	0,088	0,10	0,15	0,038	0,025	0,025	0,0004	10,0	20,0	6,0
10	**	0,0133	0,067	0,427	0,192	0,02	0,0133	0,0009	**	**	**
11	**	0,12	0,63	0,125	0,072	0,022	0,0382	**	**	**	**

* Procedência desconhecida.

** Concentração do elemento não fornecida pelo fabricante.

TABELA 2. Concentração percentual dos elementos nas amostras-padrão sintéticas de suplemento mineral.

Padr.	Zn	Cu	Co	Fe	Mn	Ca	K	Cl	S	P	Si	Al	f.l. ¹
P1	0,4800	0,0700	0,0125	0,6900	0,1300	11,4400	2,8000	25,9860	3,0753	0,000	0,9600	2,0000	52,3562
P2	0,2700	0,2300	0,1550	0,5300	0,3300	0,0000	3,4000	1,3521	2,5161	19,2000	1,5600	0,2000	70,2568
P3	0,0950	0,0100	0,0150	1,4900	0,0000	7,2800	0,8000	3,7630	2,0850	14,4000	1,4400	2,6000	66,0416
P4	0,0250	0,0300	0,0450	1,4100	0,0700	15,6000	0,2000	3,9634	1,4551	10,5600	1,8000	0,8000	64,0415
P5	0,0000	0,1100	0,0650	1,3300	0,0300	9,3600	1,0000	4,5804	1,1755	14,4000	1,3200	1,0000	65,6291
P6	0,0600	0,1300	0,0750	1,2500	0,0500	29,1200	2,2000	0,7716	1,1856	0,9600	1,2000	3,2000	59,7978
P7	0,2000	0,0500	0,1150	1,1700	0,0100	4,1600	3,0000	2,9382	1,3052	16,3200	0,7200	3,2000	66,8116
P8	0,3050	0,0000	0,0350	1,0900	0,0900	4,1600	3,8000	17,0799	2,2400	4,8000	4,8000	6,0000	55,6001
P9	0,3750	0,0900	0,1850	0,6100	0,3100	1,0400	2,4000	9,7542	1,6454	2,8800	8,4000	7,0000	55,9504
P10	0,4450	0,3900	0,0950	0,2100	0,3700	3,1200	0,4000	18,3009	2,7568	11,5200	0,6000	1,2000	60,5923
P11	0,6550	0,3700	0,1450	0,0500	0,2900	17,6800	1,4000	4,2342	0,5067	8,6400	1,6800	2,2000	62,1491
P12	0,4100	0,1900	0,0250	0,7700	0,1500	18,7200	1,6000	7,0369	2,6559	3,8400	1,0800	3,6000	59,9222
P13	0,6200	0,3500	0,1750	0,0000	0,2300	8,3200	1,2000	19,0741	1,2966	5,7600	0,6000	1,6000	53,4943
P14	0,1300	0,1500	0,0000	1,0100	0,2700	19,7600	3,6000	7,4113	1,6757	4,8000	6,0000	9,0000	57,6730
P15	0,5500	0,1700	0,0850	0,4500	0,2700	19,7600	2,6000	3,1402	1,6858	6,7200	1,3200	0,4000	62,8290
P16	0,1650	0,2100	0,1050	0,8500	0,2100	6,2400	3,2000	9,4208	2,8800	8,6400	4,8000	1,4000	61,8792
P17	0,5850	0,2500	0,1350	0,3700	0,1900	0,0000	0,6000	5,2547	2,8462	13,4400	7,2000	5,0000	64,1291
P18	0,2350	0,2700	0,0550	0,9300	0,1100	16,6400	2,0000	15,1495	2,2163	2,8800	0,8400	1,8000	56,8420
P19	0,5150	0,3100	0,1650	0,2900	0,2500	6,2400	1,8000	0,3129	2,8764	7,6800	9,6000	8,0000	61,9607
P20	0,3400	0,3500	0,1950	0,4500	0,1700	2,0800	0,0000	38,9791	2,4166	1,9200	2,2800	3,0000	47,8193

¹f.l. = fração-leve = somatória dos elementos com número atômico inferior a 13.

Os padrões usados para obtenção da sensibilidade elementar, para as diversas fontes de excitação, foram preparados através da diluição de elementos puros ou substâncias simples em ácido bórico, na proporção de 1:4, obtendo-se pastilhas com 2,5 cm de diâmetro e densidade superficial de, aproximadamente, 100 mg.cm⁻² (Tabela 3).

Após a obtenção dos espectros de pulsos no espectrômetro de raios X, determinaram-se as energias dos picos dos raios X presentes nestes espectros, e, através do

uso de tabelas apropriadas, foram identificados os elementos emissores. O tempo de detecção, tanto das amostras-padrão de suplemento mineral como das amostras selecionadas, foi de 1000 segundos, independentemente da fonte de excitação empregada.

Utilizando-se um ajuste matemático, calcularam-se as intensidades dos raios X característicos dos elementos, considerando-se as possíveis contribuições das linhas interferentes sobre a linha analítica e a ocorrência dos pi-

TABELA 3. Massa, densidade superficial e concentração elemental dos padrões empregados para obtenção das curvas de sensibilidade elemental.

Composto	Massa (mg)	Dens.sup. (mg.cm ⁻²)	% elemento						
			H	B	O	N	S	Cl	
CuO ₂	485,4	98,88 ²	17,764 Cu	3,912	13,986	64,338			
MnO ₂	472,6	96,27 ²	13,639 Mn	3,912	13,986	69,463			
CaO	486,9	99,19 ³	14,294 Ca	3,912	13,986	67,808			
S	492,0	100,22 ³	20,000 S	3,912	13,986	62,102			
SiO ₂	485,3	98,86 ¹	9,349 Si	3,912	13,986	72,114			
TiO ₂	492,0	100,22 ³	11,988 Ti	3,912	13,986	70,114			
Al ₂ O ₃	479,8	97,74 ¹	10,585 Al	3,912	13,986	71,517			
NH ₄ VO ₃	483,7	98,53 ³	8,710 V	4,601	13,986	70,308	2,395		
KNO ₃	491,5	100,12 ³	7,734 K	3,912	13,986	71,597	2,771		
SrCl ₂ .6H ₂ O	474,9	96,74 ⁴	6,573 Sr	4,819	13,986	69,303			5,319
ZnSO ₄ .7H ₂ O	450,0	91,67 ²	4,547 Zn	4,893	13,986	74,343		2,230	
ZrO ₂	487,5	99,31 ⁴	14,806 Zr	3,912	13,986	67,296			

¹ Excitada com a fonte de ⁵⁵Fe.

² Excitadas com as fontes ²³⁸Pu e ¹⁰⁹Cd.

³ Excitadas com as fontes de ⁵⁵Fe, ²³⁸Pu e ¹⁰⁹Cd.

⁴ Excitada com a fonte de ¹⁰⁹Cd.

cos-escape e soma. Para isto, foi utilizado um programa para microcomputador, denominado AXIL ("Analysis of X-ray by Interactive Least squares fitting"; Van Espen et al., 1977).

Para avaliar possíveis efeitos de absorção ou excitação na avaliação da concentração dos macro e microelementos nas amostras de suplemento mineral, foi utilizado um modelo estatístico multivariado, representado pela equação:

$$C_i = A_0 + B_0 \cdot I_i^c \quad \dots (1)$$

sendo:

$$I_i^c = I_i + (1/B_0) \cdot \sum_1^n B_j \cdot I_j \quad \dots (2)$$

onde i representa o elemento de interesse e j os elementos de interesse e os interferentes, C a concentração, I a intensidade líquida dos raios X e I_i^c a intensidade corrigida para o elemento de interesse. Estas equações podem ser reunidas e explicitadas na forma:

$$C_i = A_0 + B_0 \cdot I_i + B_1 \cdot I_1 + B_2 \cdot I_2 + \dots + B_n \cdot I_n \quad \dots (3)$$

onde é notado o efeito interelementar através dos produtos das intensidades dos raios X.

A fração-leve (elementos de Z < 13) foi considerada como um único elemento e, desse modo, incorporada ao modelo matemático. Uma vez que os elementos leves não produzem picos característicos nos espectros de pulsos,

as suas intensidades foram consideradas as que correspondem aos picos de espalhamento incoerente do raio X de 13,605 keV da fonte de ²³⁸Pu, e do raio X de 22,103 keV da fonte de ¹⁰⁹Cd. Para a fonte de ⁵⁵Fe, foi considerada a intensidade do raio X de 5,895 keV, espalhado de modo coerente e incoerente.

Nos espectros de pulsos foram também notados picos correspondentes a elementos não utilizados nas amostras-padrão, como o Ti, Rb, Sr etc. Para estes elementos, as concentrações foram estimadas pela técnica dos parâmetros fundamentais, representada pela equação:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot (1 - e^{-\chi_i \cdot \rho_M \cdot D}) / \chi_i \quad \dots (4)$$

sendo I_i a intensidade do raio X para o elemento i (cps); S_i a sensibilidade elemental para o elemento i (cm².g⁻¹.s⁻¹); W_i a fração em peso do elemento i; χ_i coeficiente de absorção total de massa da amostra na energia do raio X do elemento i (cm².g⁻¹); e ρ_M.D, a densidade superficial da amostra (g.cm⁻²).

O coeficiente de absorção total de massa χ_i é função do coeficiente de absorção de massa na energia de excitação μ_M(E₀) e na característica μ_M(E_i), bem como dos ângulos de incidência e emergência φ₁ e φ₂, respectivamente, relacionados através da equação:

$$\chi_i = \mu_M(E_0)/\text{sen } \phi_1 + \mu_M(E_i)/\text{sen } \phi_2 \quad \dots (5)$$

Assim, para determinação da fração em peso do elemento de interesse é necessário o conhecimento prévio dos coeficientes de absorção de massa da matriz na energia do raio X característico do elemento em análise $\mu_M(E_i)$, e na de excitação $\mu_M(E_e)$, dos ângulos de incidência e emergência ϕ_1 e ϕ_2 , respectivamente, da densidade superficial da amostra $\rho_M \cdot D$, da intensidade líquida I_i do raio X característico, além da sensibilidade elementar S_i .

Os coeficientes de absorção de massa na energia do raio X característico e na de excitação foram calculados a partir das concentrações dos macroconstituintes da amostra, determinados através do modelo estatístico multivariado, considerando a fração-leve representada pelo elemento oxigênio ($Z = 8$).

Os ângulos de incidência (Greaves et al., 1992) e emergência, necessários para o cálculo do coeficiente de absorção total de massa χ_i das amostras, foram determinados através do efeito Compton, empregando-se a fonte de ^{109}Cd e as energias de suas radiações espalhadas de modo coerente (Ag-K α de 22,103 keV) e incoerentemente (determinada experimentalmente no espectro de pulsos). Este ângulo foi também utilizado para a fonte de ^{238}Pu , visto que as suas dimensões e a geometria de excitação/detecção são as mesmas que a da fonte de ^{109}Cd .

Para a fonte de ^{55}Fe , não foi possível a obtenção do ângulo de incidência por este procedimento, dada a não-separação dos picos correspondentes às radiações espalhadas coerente e incoerentemente nos espectros de pulsos. Neste caso, foram empregados padrões fino e espesso do elemento Ti, e, admitindo-se um ângulo de 90° para o de emergência, pôde-se determinar o ângulo de incidência através das equações 4 e 5, aplicadas para estes padrões.

A sensibilidade elementar foi obtida utilizando-se as amostras-padrão, cujas composições e densidades superficiais são dadas na Tabela 3. Foram calculados os coeficientes de absorção $\mu_M(E_e)$ e $\mu_M(E_i)$, e, usando-se os ângulos

de incidência e emergência, determinaram-se os coeficientes de absorção total de massa χ_i para estes padrões. Com o valor deste coeficiente, densidade superficial da amostra, fração em peso e intensidade do elemento de interesse, estimou-se a sensibilidade elementar (equação 4).

Os tempos de detecção das amostras-padrão empregadas na determinação das sensibilidades elementares com a fonte de ^{55}Fe foram de 600 segundos para os elementos Al, Si, S, K, Ti e V; para a fonte de ^{238}Pu foi de 2.400 segundos para elemento Al, 600 segundos para os elementos K, Ca, Ti e V, e de 300 segundos para o S, Cu e Zn. Com a fonte de ^{109}Cd , os tempos de detecção foram de 2.400 segundos para o S, 1.200 segundos para o K, e 600 segundos para o Ti, V, Cu, Zn, Sr e Zr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise quantitativa: modelo multivariado

A partir das intensidades líquidas e concentrações das amostras-padrão de suplemento mineral (Tabela 2), efetuou-se a análise da variância para o modelo multivariado, adotando-se o critério de 5% de probabilidade para inclusão dos parâmetros.

Com a fonte de ^{55}Fe obtiveram-se as equações 6 a 12 para os elementos Al, Si, P, S, Cl, K e Ca, respectivamente, sensíveis à radiação emitida por esta fonte, sendo C a concentração (%), e I, a intensidade (cps) dos elementos (I_{Esp} representa a intensidade da radiação espalhada de modo coerente e incoerente).

As concentrações estimadas para estes elementos nas amostras de suplemento mineral encontram-se na Tabela 4. A título de ilustração, a Fig. 1 representa a relação entre as concentrações estimadas para

$$C_{Al} (\%) = -3,541501 + 1,513822 \cdot I_{Al} \cdot (1 + 0,020535 \cdot I_{Esp}/I_{Al}) \quad \dots(6)$$

$(R^2 = 0,9337 \text{ e } F = 119,62^{**})$

$$C_{Si} (\%) = 0,522989 + 0,823464 \cdot I_{Si} \cdot (1 - 0,011246 \cdot I_{Si} - 0,007845 \cdot I_P - 0,000938 \cdot I_{Cl} - 0,000291 \cdot I_{Ca}) \quad \dots(7)$$

$(R^2 = 0,9896 \text{ e } F = 265,46^{**})$

$$C_P (\%) = -2,635771 + 0,336621 \cdot I_P \cdot (1 - 0,004697 \cdot I_P - 0,000847 \cdot I_{Cl} + 0,090960 \cdot I_{Esp}/I_P) \quad \dots(8)$$

$(R^2 = 0,9965 \text{ e } F = 1058,97^{**})$

$$C_S (\%) = 0,399144 + 0,148035 \cdot I_S \cdot (1 - 0,001263 \cdot I_{Cl} - 0,000142 \cdot I_{Ca}) \quad \dots(9)$$

$(R^2 = 0,9056 \text{ e } F = 51,15^{**})$

$$C_{Cl} (\%) = 0,625308 + 0,095891 \cdot I_{Cl} \cdot (1 - 0,000980 \cdot I_K) \quad \dots(10)$$

$(R^2 = 0,9948 \text{ e } F = 1611,74^{**})$

$$C_K (\%) = -0,177617 + 0,042281 \cdot I_K \cdot (1 - 0,002483 \cdot I_K - 0,000118 \cdot I_{Ca}) \quad \dots(11)$$

$(R^2 = 0,9856 \text{ e } F = 365,15^{**})$

$$C_{Ca} (\%) = 0,4810381 + 0,015135 \cdot I_{Ca} \quad \dots(12)$$

$(R^2 = 0,9805 \text{ e } F = 907,24^{**})$

TABELA 4. Concentrações médias (%), desvio-padrão (%) e coeficiente de variação (%) para os elementos Al, Si, P, S, Cl, K e Ca nas amostras de suplemento mineral, estimadas com a fonte de ^{55}Fe e modelo multivariado.

Amostra (n ^o)	Concentração (%)						
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
1	5,503 0,649 (11,8)	4,223 0,247 (5,8)	6,237 0,073 (1,2)	0,392 0,039 (2,8)	17,857 0,919 (5,1)	0,740 0,062 (8,4)	10,423 0,103 (1,0)
3	2,922 0,413 (14,2)	0,819 0,047 (5,7)	16,398 0,165 (1,0)	1,323 0,042 (3,2)	0,849 0,014 (1,7)	- ¹	18,055 0,094 (0,5)
4	5,904 0,931 (15,8)	2,845 0,212 (7,4)	9,584 0,034 (0,4)	1,272 0,020 (1,6)	0,926 0,004 (0,4)	1,822 0,155 (8,5)	18,006 0,237 (1,3)
6	2,561 0,376 (14,7)	0,551 0,037 (6,7)	16,760 0,157 (0,9)	1,308 0,045 (3,4)	0,836 0,024 (2,9)	-	20,300 0,083 (0,4)
7	2,766 0,214 (7,7)	3,062 0,096 (3,1)	4,450 0,093 (2,1)	0,951 0,034 (3,5)	7,149 0,399 (5,6)	-	21,821 0,139 (0,6)
8	3,258 0,695 (21,3)	2,196 0,126 (5,7)	6,464 0,223 (3,5)	1,108 0,005 (0,5)	8,649 0,546 (6,3)	-	21,187 0,111 (0,5)
9	3,196 0,325 (10,2)	1,759 0,077 (4,4)	6,363 0,218 (3,4)	1,400 0,030 (2,1)	12,230 0,192 (1,6)	0,025 0,010 (43,9)	19,664 0,416 (2,1)
10	2,227 0,175 (12,9)	1,630 0,073 (4,5)	4,560 0,246 (5,4)	1,103 0,051 (4,6)	37,560 0,436 (1,2)	0,342 0,018 (5,3)	5,387 0,047 (0,9)
11	6,080 0,334 (5,5)	5,608 0,216 (3,9)	3,826 0,168 (4,4)	2,585 0,061 (2,3)	8,127 0,823 (10,1)	0,958 0,044 (4,6)	14,489 0,253 (1,7)

¹ Não detectado.

o K, pelo modelo estatístico multivariado (equação 11) e a concentração existente nas amostras-padrão (Tabela 2). É também apresentada, nesta figura, a concentração estimada através de um modelo linear simples (concentração *versus* intensidade), onde não foi levado em conta o efeito-matriz, podendo ser verificada maior dispersão dos dados. No eixo das ordenadas, foram plotados os valores das concentrações obtidos através destes modelos (multivariado e linear), enquanto que no eixo das abscissas foram colocadas as concentrações da Tabela 2.

Quando se comparam as concentrações do Ca (faixa de 5,0 a 22,0 %) e do P (faixa de 3,5 a 17,0 %), obtidas pela ED-XRF para as amostras de suplemento mineral com as fornecidas pelas

agroindústrias (Tabela 2), verifica-se uma variação de até 35% na determinação do Ca (amostra n^o 6), ficando as demais na faixa de 10 a 20%, enquanto para o elemento P a variação média foi de 10%.

Adotando-se o mesmo procedimento estatístico anterior, obtiveram-se as equações 13 a 17 para os elementos Mn, Fe, Co, Cu e Zn, respectivamente, sensíveis à radiação emitida pela fonte de ^{238}Pu , sendo C a concentração (%), e I, a intensidade (cps) dos elementos (I_{in} representa a intensidade da radiação espalhada de modo incoerente).

Na equação 14, para o elemento Fe, verifica-se que o Mn está excitando este elemento, devido ao sinal negativo apresentado pelo coeficiente angular. Explica-se esta contradição (Traill & Lachance,

$$C_{Mn} (\%) = -0,011357 + 0,117517 \cdot I_{Mn} (1 - 0,027017 \cdot I_{Mn} - 0,009973 \cdot I_{Fe} - 0,002408 \cdot I_{Cu} - 0,002851 \cdot I_{Zn}) \quad \dots (13)$$

(R² = 0,9957 e F = 652,61**)

$$C_{Fe} (\%) = -0,019292 + 0,071419 \cdot I_{Fe} (1 - 0,011299 \cdot I_{Fe} - 0,022935 \cdot I_{Mn} - 0,007603 \cdot I_{Co} - 0,002814 \cdot I_{Cu} - 0,002198 \cdot I_{Zn} + 0,000910 \cdot I_{Ca}) \quad \dots (14)$$

(R² = 0,9966 e F = 509,57**)

$$C_{Co} (\%) = -0,011011 + 0,036460 \cdot I_{Co} \cdot (1 - 0,006692 \cdot I_{in}) \quad \dots (15)$$

(R² = 0,8419 e F = 45,28**)

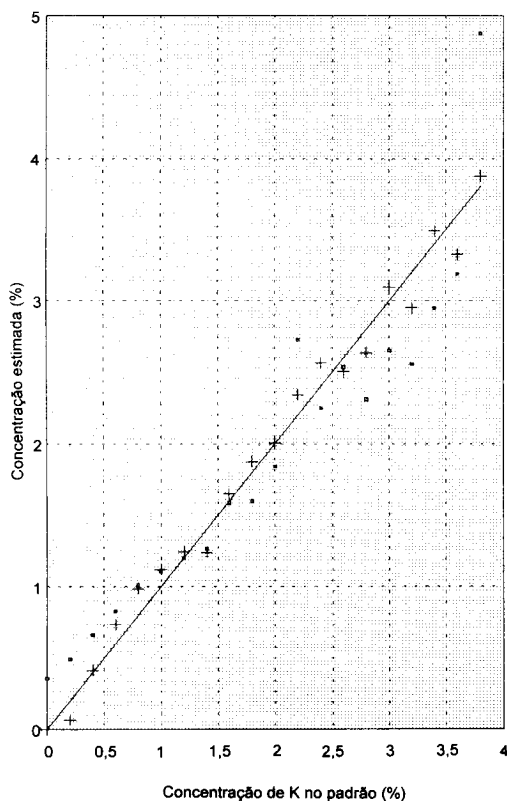
$$C_{Cu} (\%) = 0,002586 + 0,014757 \cdot I_{Cu} \cdot (1 - 0,007861 \cdot I_{in}) \quad \dots (16)$$

(R² = 0,9981 e F = 4394,22**)

$$C_{Zn} (\%) = 0,000280 + 0,015699 \cdot I_{Zn} \cdot (1 - 0,008090 \cdot I_{in}) \quad \dots (17)$$

(R² = 0,9906 e F = 893,69**)

$$CK = -0,177617 + 0,043381.IK.(1-0,002483.IK-0,000118.ICa)$$



(•) modelo linear
(+) modelo multivariado

FIG. 1. Concentrações estimadas de K (%) nas 20 amostras-padrão de suplemento mineral obtidas a partir dos modelos multivariado e linear, empregando-se a fonte de excitação de ^{55}Fe .

1966) pelo erro cometido na determinação da área líquida para o Mn, no processo de ajuste das linhas para estes dois elementos no espectro de pulsos.

As concentrações estimadas para estes elementos encontram-se na Tabela 5. Na Fig.2 são apresentadas as concentrações do Zn estimadas a partir dos modelos multivariado (equação 17) e linear em relação a concentração deste elemento nas 20 amostras-padrão (Tabela 2) de suplemento mineral. Observa-se um melhor ajuste dos dados para o primeiro modelo.

Comparando-se estas concentrações com as obtidas por dispersão de comprimento de onda (Zucchi, 1994; Zucchi & Nascimento Filho, 1995), verifica-se que, embora os efeitos interelementares tenham sido corrigidos pelo modelo estatístico multivariado, os resultados obtidos foram menos exatos.

Dada a baixa sensibilidade da fonte de ^{109}Cd para os elementos de número atômico menor que 25 (Mn), esta fonte não foi utilizada para estabelecer funções multivariadas. Apesar disto, as amostras de suplemento mineral foram excitadas com esta fonte, e as intensidades líquidas obtidas foram usadas na determinação das concentrações dos microelementos (Mn, Fe, Co, Cu e Zn) e dos elementos não-essenciais (Br, Rb, Sr, Zr e Nb), e empregou-se, então, neste caso, a técnica dos parâmetros fundamentais. Através desta técnica, também foram determinadas as concentrações dos microelementos quando excitadas com a fonte de ^{238}Pu .

O modelo estatístico multivariado para avaliação da fração-leve, com base nas concentrações das amostras-padrão e intensidades das radiações espalhadas e características para as fontes de ^{55}Fe , ^{238}Pu e de ^{109}Cd , não apresentou alta correlação, e não permitiu a sua utilização na estimativa da fração-leve para as amostras.

Este fato pode ser atribuído à baixa sensibilidade analítica para o elemento Al quando excitado pela fonte de ^{55}Fe , e não foi possível estimar com exatidão a intensidade líquida de seus raios X característicos, mesmo nas amostras com alto teor deste elemento. Desse modo, incluiu-se a concentração do Al na fração-leve, com a finalidade de aumentar o grau de correlação para sua estimativa nas amostras pelo modelo multivariado. O mesmo se aplica para os elementos Al, Si, P e S quando excitados pelas fontes de ^{238}Pu e ^{109}Cd , sendo estes elementos incluídos na fração-leve.

Também com a intenção de aumentar o nível de correlação, a parte polinomial das intensidades da radiação espalhada foi expandida até o 3º grau no modelo multivariado, e obtiveram-se as equações 18 a 20, onde I_{Esp} representa a intensidade da radiação espalhada coerente e incoerentemente (fonte de ^{55}Fe), e I_{In} , a intensidade da radiação espalhada incoerentemente (fonte de ^{238}Pu e ^{109}Cd).

TABELA 5. Concentrações médias (%), desvio-padrão (%) e coeficiente de variação (%) para os elementos Mn, Fe, Co, Cu e Zn nas amostras de suplemento mineral, estimadas com a fonte de ^{238}Pu e modelo multivariado.

Amostra (n°)	Concentração (%)				
	Mn	Fe	Co	Cu	Zn
1	0,241±0,005 (2,1)	0,769±0,028 (3,7)	0,012±0,001 (4,4)	0,102±0,004 (4,4)	0,261±0,003 (1,1)
3	0,206±0,006 (3,0)	0,454±0,007 (1,5)	0,034±0,003 (9,1)	0,105±0,003 (3,0)	0,522±0,009 (1,8)
4	0,326±0,008 (2,5)	0,943±0,021 (2,2)	— ¹	0,041±0,001 (2,6)	0,205±0,003 (1,5)
6	0,080±0,003 (4,0)	1,532±0,007 (0,5)	—	0,008±0,0003(3,6)	0,036±0,001 (1,8)
7	0,172±0,003 (1,7)	0,788±0,009 (1,2)	—	0,026±0,001 (4,3)	0,172±0,004 (2,4)
8	0,176±0,006 (3,5)	0,681±0,006 (0,9)	—	0,127±0,002 (1,3)	0,247±0,004 (1,7)
9	0,199±0,003 (1,7)	0,537±0,008 (1,5)	—	0,039±0,002 (3,9)	0,241±0,002 (1,0)
10	0,025±0,002 (9,5)	0,398±0,013 (3,3)	—	0,011±0,001 (5,2)	0,017±0,001 (4,0)
11	0,113±0,009 (8,0)	1,328±0,015 (1,1)	0,022±0,002 (12,3)	0,042±0,001 (2,5)	0,084±0,002 (3,1)

¹ Não estimada.

Fonte ^{55}Fe :

$$C_{\text{leve}} (\%) = 55,848302 + 0,001865.I_{\text{Exp}} (I_{\text{Exp}} - 0,0042895.I_{\text{Exp}}^2 - 0,2016085.I_{\text{Cl}}) \quad \dots(18)$$

($R^2 = 0,9559$ e $F = 115,56^{**}$)

fonte ^{238}Pu :

$$C_{\text{leve}} (\%) = 50,716509 + 0,022956.I_{\text{In}} (I_{\text{In}} - 0,008843.I_{\text{In}}^2 - 1,5849016.I_{\text{Cl}}) \quad \dots(19)$$

($R^2 = 0,9751$ e $F = 208,58^{**}$)

fonte ^{109}Cd :

$$C_{\text{leve}} (\%) = 37,565696 + 0,234353.I_{\text{In}} \quad \dots(20)$$

($R^2 = 0,9300$ e $F = 112,88^{**}$)

Análise quantitativa: parâmetros fundamentais

Para o emprego dos parâmetros fundamentais, determinou-se em 35° o ângulo de incidência para as fontes de ^{109}Cd e de ^{238}Pu , enquanto para a fonte de ^{55}Fe este ângulo foi de 36° .

A partir das intensidades I dos raios X, coeficientes de absorção total de massa χ_p , frações em peso W_i e densidades superficiais $\rho_M \cdot D$, foram calculadas as sensibilidades elementares S_i para as amostras-padrão, quando excitadas com a fonte de ^{55}Fe , ^{238}Pu e ^{109}Cd . Em seguida, foram obtidas as funções polinomiais (equações 21 a 23) a 5% de probabilidade, as quais possibilitaram estimar a sensibilidade elementar para os elementos compreendidos no intervalo $_{13}\text{Al} \leq Z \leq _{23}\text{V}$ (equação 21),

$_{16}\text{S} \leq Z \leq _{30}\text{Zn}$ (equação 22) e $_{16}\text{S} \leq Z \leq _{40}\text{Zr}$ (equação 23).

Uma vez estimadas as concentrações das frações-leves para as diferentes amostras de suplemento mineral (equações 18 a 20), bem como as concentrações dos macroconstituintes Si, P, Cl e Ca (equações 7, 8, 10 e 12, respectivamente - fonte de ^{55}Fe) e admitindo-se que a referida fração-leve seja constituída basicamente por oxigênio ($Z = 8$), e, ainda, que a matriz seja composta da fração-leve e macroconstituintes (Si, P, Cl e Ca para a fonte de ^{55}Fe e Cl e Ca para as outras duas fontes), pôde-se determinar os coeficientes de absorção total de massa para cada elemento.

Utilizando-se os valores dos coeficientes de absorção total, sensibilidades elementares para cada

$$^{55}\text{Fe} \quad \ln S_i = -2,738819 + 1,124352.Z_i - 0,000657.Z_i^3 \quad \dots(21)$$

($R^2 = 0,9931$ e $F = 288,22^{**}$)

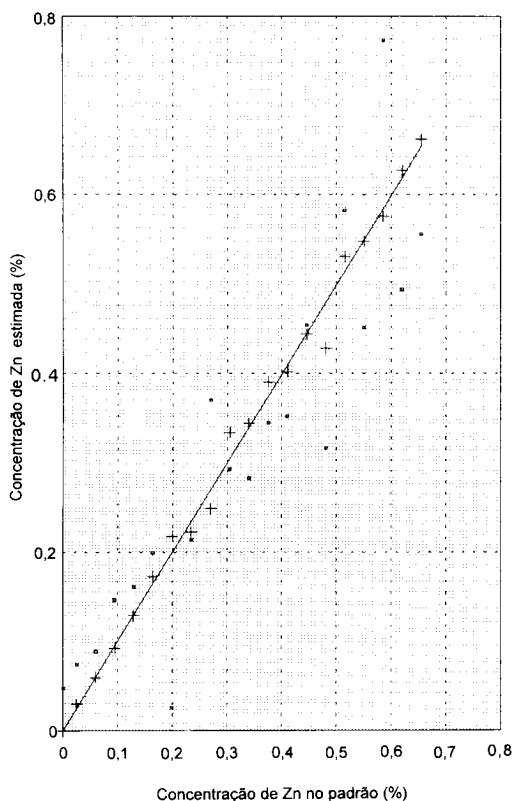
$$^{238}\text{Pu} \quad \ln S_i = -4,665464 + 1,079098.Z_i - 0,016086.Z_i^2 \quad \dots(22)$$

($R^2 = 0,9993$ e $F = 3836,52^{**}$)

$$^{109}\text{Cd} \quad \ln S_i = -9,703676 + 1,539783.Z_i - 0,037880.Z_i^2 + 0,000330.Z_i^3 \quad \dots(23)$$

($R^2 = 0,9998$ e $F = 8420^{***}$)

$$C_{Zn} = 0,002799 + 0,015699.IZn.(1 - 0,0080896.Esp)$$



(°) modelo linear

(+) modelo multivariado

FIG. 2. Concentrações estimadas de Zn (%) nas 20 amostras-padrão de suplemento mineral obtidas a partir dos modelos multivariado e linear, empregando-se a fonte de ^{238}Pu .

fonte empregada (equações 21 a 23), densidade superficial das amostras ($311,8 \text{ mg.cm}^{-2}$) e as intensidades líquidas, foram determinadas as concentrações (equação 4) para os microelementos e elementos detectados, que não constam nas amostras-padrão, como o Ti com a fonte de ^{55}Fe ; Ti, Mn, Fe, Co, Cu e Zn, com a fonte de ^{238}Pu ; e Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr e Nb, com a de ^{109}Cd (Tabela 6).

A maior discrepância nos valores de concentração foi observada para o Ti (amostra nº 8), excitado com as fontes de ^{55}Fe e ^{238}Pu , devido, provavelmente,

à imprecisão na determinação da área líquida deste elemento, quando se emprega a fonte de ^{238}Pu , de menor sensibilidade que a fonte de ^{55}Fe para o Ti.

Na determinação dos micronutrientes (fontes de ^{238}Pu e ^{109}Cd), a maior variabilidade foi encontrada para o Co. Isto também pode ser explicado pelo erro na determinação das áreas líquidas, devido ao seu baixo teor e pela sobreposição das linhas Fe- K_{β} (7,058 keV) e Co- K_{α} (6,924 keV), dificultando o ajuste dos espectros.

Com a fonte de ^{109}Cd foram determinadas também as concentrações de Br, Rb, Zr e Nb não detectados através da técnica por dispersão de comprimento de onda (Zucchi, 1994; Zucchi & Nascimento Filho, 1995), com exceção do Nb na amostra nº 6. Estes elementos ocorreram na faixa de 20 a 200 ppm, e uma das causas que possibilitaram a estimativa de suas concentrações por ED-XRF foi a não-diluição das amostras.

Para a caracterização das amostras de suplemento pela técnica dos parâmetros fundamentais, foi determinada a média aritmética das concentrações dos elementos quando excitados pelas diferentes fontes (Tabela 7).

Comparando-se as concentrações assim determinadas com as estimadas pelo modelo linear multivariado por dispersão de comprimento de onda (Zucchi, 1994; Zucchi & Nascimento Filho, 1995), foi verificado que na dosagem do Mn, apenas a amostra nº 9 apresentou uma concentração 6,4% acima do limite superior do intervalo de confiança ($\alpha = 5\%$). No caso do Fe, apenas as amostras nº 7 e 9 ultrapassaram o limite superior, apresentando um erro de +2,2 e +14,1 %, respectivamente.

Para o elemento Cu, apenas a amostra nº 4 apresentou um erro de -28,2% em relação ao limite inferior, enquanto que para o Zn este erro foi de -4,7%, e -3,4% para as amostras de suplemento nº 3 e 4, respectivamente.

Embora se tenham estabelecido duas metodologias para a estimativa das concentrações dos microelementos, (1) modelo estatístico baseado nas intensidades líquidas (técnica por dispersão de comprimento de onda) e (2) modelo multivariado baseado nas concentrações dos macroelementos e da fração-leve em conjunto com os parâmetros fundamen-

TABELA 6. Concentrações (%) estimadas de Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr e Nb nas diferentes amostras de suplemento mineral, empregando-se as fontes de excitação ^{55}Fe , ^{238}Pu e ^{109}Cd e parâmetros fundamentais.

Amostra (n ^o)	^{55}Fe		^{238}Pu					^{109}Cd									
	Ti	Ti	Mn	Fe	Co ¹	Cu	Zn	Mn	Fe	Co ¹	Cu	Zn	Br ¹	Rb ¹	Sr	Zr ¹	Nb ¹
1	0,123	0,113	0,200	0,642	215	0,118	0,222	0,196	0,677	138	0,120	0,213	26	31	0,113	88	7
3	0,028	0,022	0,153	0,327	377	0,113	0,416	0,178	0,357	400	0,122	0,433	- ²	5	0,085	20	8
4	0,055	0,036	0,260	0,730	60	0,044	0,169	0,298	0,816	60	0,057	0,170	-	28	0,179	80	13
6	0,185	0,131	0,084	1,527	96	0,006	0,028	0,078	1,719	127	0,011	0,030	-	-	0,084	226	246
7	0,037	0,024	0,147	0,620	62	0,032	0,165	0,130	0,669	42	0,038	0,162	17	10	0,156	37	4
8	0,027	0,009	0,154	0,569	50	0,166	0,237	0,170	0,609	59	0,185	0,238	16	8	0,184	48	5
9	0,014	0,008	0,162	0,423	64	0,050	0,235	0,172	0,436	44	0,057	0,222	23	9	0,175	36	7
10	0,046	0,060	0,024	0,290	46	0,011	0,014	0,021	0,303	80	0,015	0,016	103	9	0,053	51	11
11	0,160	0,169	0,101	1,425	268	0,043	0,064	0,093	1,301	339	0,048	0,067	14	24	0,063	119	52

¹ Em ppm.

² Não detectado.

TABELA 7. Concentração média das amostras de suplemento mineral, empregando-se a técnica dos parâmetros fundamentais.

Amostra (N ^o)	Concentração (%)					
	Ti	Mn	Fe	Co ¹	Cu	Zn
1	0,118	0,198	0,656	177	0,119	0,218
3	0,025	0,166	0,342	389	0,118	0,425
4	0,046	0,279	0,773	60	0,051	0,170
6	0,158	0,081	1,623	112	0,009	0,029
7	0,031	0,139	0,645	52	0,035	0,164
8	0,018	0,162	0,589	55	1,176	0,238
9	0,011	0,167	0,430	54	0,054	0,229
10	0,053	0,023	0,297	63	0,013	0,015
11	0,165	0,097	1,363	304	0,046	0,066

¹ Em ppm.

tais (técnica por dispersão de energia), os resultados obtidos foram similares.

Em termos de nutrição animal, o Al e o Si não deveriam fazer parte da formulação dos suplementos minerais. Portanto, esperava-se encontrar baixos teores destes elementos. Entretanto, os valores determinados 2% a 6% para o Al e 0,5% a 6% para o Si (Tabela 4) concordam com a informação de Sousa (1985), sobre a prática existente entre os produtores de suplemento mineral de completar a formulação adicionando-se 5 a 15% de caulim ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Apesar de esse produto ser inerte, do ponto de vista nutricional, tem alta concentração de Al e Si. Desse modo, a adição de 5 a 15% de caulim refletirá em uma elevação de aproximadamente 1,1% a 3,3%, tanto para o Al como para o Si no suplemento.

Admitindo-se a inclusão de 15% de caulim, as amostras n^o 1, 4 e 11 apresentaram teores de Al acima do limite de 3,3%, enquanto que as amostras n^o 1 e 11 valores acima para o Si (Tabela 4), indicando a presença de alguma outra fonte para estes elementos ou adição acima de 15% de caulim. Allen (1984), citado por Boin (1985) relatou que dietas contendo níveis acima de 0,15% de Al diminuem a absorção de P e F, alterando o metabolismo do P e a retenção de Ca e Mg no soro sanguíneo.

Por outro lado, elementos de interesse como o F, Na e Mg não são passíveis de serem estimados pela técnica de fluorescência de raios X, principalmente na ED-XRF, apesar de poderem ocorrer em alta concentração nos suplementos. Isto se deve aos baixos valores de seus coeficientes para efeito fotoelétrico e dos rendimentos fluorescentes, acompanhado da baixa eficiência de detecção dos seus raios X característicos, comum aos elementos de baixo número atômico ($Z < 13$). Assim, embora o elemento F não possa ser observado nos espectros de pulsos de raios X, a detecção do Br (mesmo grupo químico do F) na maioria das amostras, fornece indícios de sua presença.

O fosfato bicálcico (CaHPO_4), empregado como fonte de P e Ca nas formulações de suplementos, já é parcialmente produzido no País a partir de fontes naturais, como apatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, e fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Analisando-se os dados obtidos, observa-se que o teor do Br, determinado na amostra n^o 10, chega a ser 5 vezes maior que a média das outras amostras; isto, provavelmente, indica que a fonte

de Ca e P primária empregada, para esta amostra, seja a fluorapatita.

Com referência aos microelementos Se e Mo, pode-se afirmar que as suas concentrações estão abaixo de 14 e 4 ppm, respectivamente, visto que as suas sensibilidades analíticas são similares à do Br e Nb, detectados até estes níveis com a fonte de ^{109}Cd .

Outro microelemento de interesse, o I, apesar de os dados dos fabricantes indicarem a sua presença na faixa de 10 a 400 ppm, não foi possível a sua excitação ($K_{\text{abs}} = 33,164 \text{ keV}$) com a fonte de ^{109}Cd , emissora de raios X de 22,103 keV, devendo ser empregada, para isto, uma fonte mais energética, como a de ^{241}Am , emissora de raios gama de 59,5 keV (Simabuco, 1984, 1993; Nascimento Filho et al., 1991).

Embora as concentrações determinadas para os elementos Ti, Rb, Sr, Zr e Nb sejam menores que 0,2%, podem interferir na disponibilidade e assimilação dos nutrientes essenciais, acarretando sintomas de intoxicação nos rebanhos ao longo do tempo. O mesmo pode ser afirmado com referência aos altos teores de Al e Si encontrados na maioria das amostras. Sugere-se, assim, a condução de ensaios neste sentido e aprimoramento no controle de qualidade nas agroindústrias.

CONCLUSÕES

1. Na técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), utilizando-se amostras sem diluição com ácido bórico, observa-se o efeito interelementar.

2. O modelo estatístico multivariado na ED-XRF permite estimar as concentrações dos macroelementos e da fração-leve das amostras.

3. O modelo estatístico multivariado na ED-XRF para a análise de Zn, Cu, Co, Fe e Mn, apesar de considerar o efeito interelementar, apresenta resultados menos exatos que os obtidos pelos parâmetros fundamentais.

4. A partir das concentrações estimadas no que tange aos macroelementos e fração-leve, é possível determinar a concentração de alguns elementos, como o Ti, Br, Rb, Sr, Zr e Nb, empregando-se a técnica dos parâmetros fundamentais, sem a neces-

sidade da preparação de padrões para estes elementos.

5. Pela técnica de ED-XRF, não é possível avaliar a concentração de Na, Mg, Se e I nos suplementos, mas é possível estimar outros elementos não informados pela agroindústria (Al, Si, S, Cl, K, Ti, Br, Rb, Sr, Zr e Nb).

6. Algum destes elementos não-essenciais podem indicar as prováveis fontes de matérias-primas utilizadas na elaboração de suplemento mineral.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelos recursos liberados.

REFERÊNCIAS

- BOIN, C. Exigências de minerais pelas categorias do rebanho bovino e funções desses nutrientes. In: SIMPÓSIO SOBRE NUTRIÇÃO DE BOVINOS, 3., 1985, Piracicaba. *Anais ...* Piracicaba: FEALQ, 1985. p. 15-46.
- CRISS, J.W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescence X-ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 40, n. 7, p. 1080-1086, 1968.
- GARCIA-GONZÁLES, M. T.; HARO-RUIZ, M. D.; HERNANDEZ-LAGUNA, A. Matrix effect corrections for the quantitative X-ray fluorescence determination of iron using scattered radiation. *Analyst*, London, v. 117, p.1169-1172, 1992.
- GREAVES, E. D.; BOHUS, L.S.; MARCÓ, L. A Compton peak method for incident angle determination in XRF annular excitation. *X-Ray Spectrometry*, London, v. 21, p. 127-131, 1992.
- LUCAS-TOOTH, J.; PYNE, C. The accurate determination of major constituents by X-ray fluorescent analysis in presence of large interelement effects. *Advances in X-Ray Analysis*, New York, v. 7, p. 523-541, 1964.
- NASCIMENTO FILHO, V. F.; MENDES FILHO, M.; CARNEIRO, A. E. V.; SILVA, L. R. N. Emprego da análise por fluorescência de raios X com dispersão de energia na pesquisa agrônômica. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEA-

- RES, I., 1991, Recife. **Anais... Recife: Universidade Federal de Pernambuco**, 1991. p. 67-78.
- NASCIMENTO FILHO, V. F.; SIMABUCO, S. M. Análise instrumental de iodo em amostras de suplemento mineral para animais por fluorescência de raios X não dispersiva com excitação radioisotópica. **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v.7, p. 3-20, 1985/86.
- SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. São Paulo: IPEN/CNEN-USP, 1993. 141 p. Tese de Doutorado.
- SIMABUCO, S. M. **Uso da ativação neutrônica e fluorescência de raios-X com fontes radioativas (^{252}Cf e ^{241}Am) na análise quali-quantitativa instrumental e simultânea de alguns elementos em amostras de suplemento mineral para animais**. Piracicaba: ESALQ-CENA/USP, 1984. 153 p. Tese de Mestrado.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Quantitative analysis by dispersive X-ray by transmission method applied to geological samples. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 51, n. 1, p.26, 1994a.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radioisotopic excitation. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 51, n. 1, p. 30, 1994b.
- SOUSA, J. C. Aspecto legal de misturas minerais. In: SIMPÓSIO SOBRE NUTRIÇÕES DE BOVINOS, 3., 1985, Piracicaba. **Anais... Piracicaba: FEALQ**, 1985. p. 131-145.
- TERTIAN, R. Contrôle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une méthode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide. **Spectrochimica Acta**, Oxford, v. 23B, p. 305-321, 1968.
- TRAILL, R. J.; LACHANCE, G. R. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. Part 2: Application to multicomponent alloy system. **Canadian Spectroscopy**, Montreal, v. 11, n. 3, p.63-71, 1966.
- VAN ESPEN, P.; NULLENS, H.; ADAMS, F. A computer analysis of X-ray fluorescence spectra. **Nuclear Instruments & Methods**, Amsterdam, v.142, p.243-250, 1977.
- ZUCCHI, O. L. A. D. **Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais**. São Paulo: IPEN/CNEN/ USP, 1994. 175p. Tese de Doutorado.
- ZUCCHI, O. L. A. D; NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. I. Dispersão por comprimento de onda. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.30, n.12, p.1427-1439, dez. 1995.