

AValiação DA QUALIDADE DOS DADOS OBTIDOS POR FRX EM ÁREAS MINEIRAS DEGRADADAS

QUALITY EVALUATION OF DATA OBTAINED BY XRF IN DEGRADED MINING AREAS

Roque, Magda, *Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, mroque@lnec.pt*
Jorge, Celeste, *Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, cjorge@lnec.pt*
Almeida, Isabel, *Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, imalmeida@fc.ul.pt*

RESUMO

O desenvolvimento de Analisadores Portáteis de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), concebidos para analisar solos e sedimentos *in-situ* e *ex-situ*, veio facilitar os processos de caracterização, monitorização e gestão de locais contaminados, sobretudo pela presença de metais pesados e arsénio. Dadas as potencialidades destes equipamentos e a qualidade dos resultados com eles obtidos na caracterização ambiental de locais contaminados, pretende-se com o presente trabalho avaliar o contributo que os analisadores portáteis de FRX podem dar ao estudo dos solos de áreas mineiras degradadas. Para o efeito, foram ensaiadas amostras de solos de minas nacionais utilizando um modelo deste tipo de equipamento. Os dados obtidos foram analisados com recurso a diversas ferramentas estatísticas e avaliados no que respeita à sua repetibilidade e reprodutibilidade.

ABSTRACT

The development of Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry Analysers (XRF), which were equated to analyse soils and sediments *in-situ* and *ex-situ*, has been improving the characterization, monitorization and management processes of contaminated sites, especially with heavy metals and arsenic. Because of the potentialities of this equipments and the good quality of their results obtained in the characterization of contaminated sites, the aim of this work is to evaluate the contribution that the XRF Field Portable Analysers can give to the study of degraded mining areas soils. For this, it was realized a few tests in samples collected in many national mines, with a XRF analyser. The data were analysed using some statistical tools and evaluated with respect to the repeatability and reproducibility.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho enquadra-se na sequência de um outro apresentado neste congresso – 10º Congresso Nacional de Geotecnia, intitulado *Avaliação Expedita por FRX de Áreas Mineiras Degradadas*, em que são introduzidas as características e funcionalidades do analisador utilizado para a obtenção dos resultados publicados neste artigo. O equipamento referido é o *Analisador Ambiental NITON Série XLi 700*, que opera segundo o *Método EPA 6200* [1] (U.S. Environmental Protection Agency) e que permite analisar amostras de solos e sedimentos *in-situ* e *ex-situ*.

2. METODOLOGIA DOS ENSAIOS

A avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade dos dados obtidos com o analisador em estudo foi realizada com base nos resultados de ensaios efectuados em dez amostras de solo recolhidas em minas nacionais, gentilmente cedidas pela EDM (Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA).

Com o material de cada uma das dez amostras foram preparadas três cápsulas de ensaio, seguindo o Protocolo proposto pela NITON Corporation para a preparação das amostras de solo a ensaiar *ex-situ*. Obtiveram-se no total trinta cápsulas de ensaio (Figura 1).

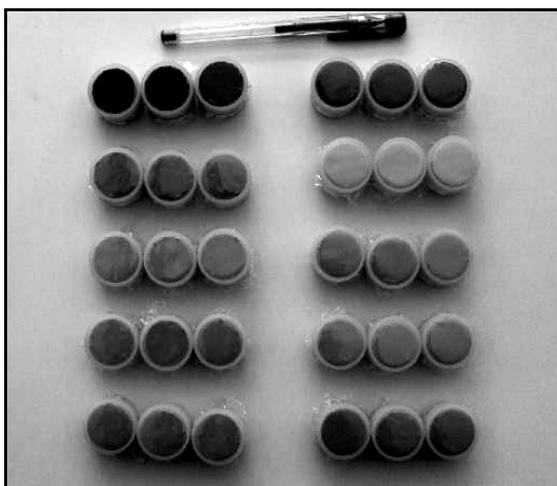


Figura 1 – Cápsulas de ensaio (três provetes para cada uma das dez amostras).

Cada um dos provetes foi ensaiado vinte vezes consecutivas, em que cada ensaio teve a duração de 90 segundos. As análises decorreram mantendo as três fontes isotópicas que integram o analisador (Cádmio-109, Ferro-55 e Amerício-241) activas em simultâneo e com períodos de rotação entre si de 30 segundos.

Procurou proceder-se ao ensaio das três cápsulas de cada amostra no mesmo dia e ininterruptamente, de modo a que fossem mantidas condições laboratoriais semelhantes durante os diversos ensaios.

3. APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO DOS RESULTADOS

A EPA recomenda, para a avaliação da qualidade analítica dos dados produzidos com os analisadores que operam segundo o *Método EPA 6200*, a determinação de alguns parâmetros estatísticos e a comparação dos dados com os obtidos sobre as mesmas amostras, mas com outro método analítico.

Para a avaliação da repetibilidade dos resultados, a EPA recomenda a determinação do *Coefficiente de Variação (CV)* para cada elemento analisado.

$$CV = \frac{\text{Desvio-padrão das leituras}}{\text{médias das leituras}} \times 100 \quad (1)$$

O valor de CV deve ser, para os elementos presentes nas amostras ensaiadas, inferior a 20%, para que os dados sejam considerados repetíveis.

No que respeita à reprodutibilidade, a EPA aconselha a realização de uma *Análise Regressiva*, que permita comparar os resultados obtidos com os produzidos por um método de referência num laboratório credenciado. No caso foram utilizados os resultados produzidos no INETI (Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação), pelo método laboratorial de Espectrometria de Emissão com Plasma Condutivo (EPC).

Foram ainda realizadas *Cartas de Controlo de Qualidade de Shewart* [2], uma vez que a análise destas cartas permite averiguar se um conjunto de resultados se mantém a um nível aceitável de confiança.

A interpretação dos resultados só foi realizada após a rejeição dos valores anómalos pelo *Teste de Grubb's* [3].

A concentração elementar de cada amostra obtida por FRX e por EPC é apresentada no Quadro 1 e o valor de CV determinado para cada elemento analisado consta do Quadro 2.

Na Figura 2 apresentam-se os resultados da *Análise Regressiva* e os *Coefficientes de Regressão* (R^2) obtidos para alguns dos elementos estudados (Pb, Fe, Ba, Zn e As) e na Figura 3 podem observar-se algumas das *Cartas de Controlo de Qualidade de Shewart*, no exemplo para o Pb em quatro das amostras analisadas.

Quadro 1 – Concentração média dos elementos analisados (ppm).

| | | Elementos Analisados | | | | | | | |
|-------|-----|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | <i>Pb</i> | <i>Fe</i> | <i>Ba</i> | <i>Zn</i> | <i>As</i> | <i>Mn</i> | <i>Cu</i> | <i>Sb</i> |
| Am 1 | FRX | 90,20 | 33463,16 | 614,41 | 166,98 | ----- | 1703,08 | ----- | ----- |
| | EPC | 72 | 43000 | 578 | 218 | ----- | 1951 | ----- | ----- |
| Am 2 | FRX | 828,42 | 28798,19 | 501,46 | 1420,20 | 107,46 | ----- | ----- | ----- |
| | EPC | 675 | 36000 | 468 | 1300 | 46 | ----- | ----- | ----- |
| Am 3 | FRX | 1326,80 | 21456,51 | 465,97 | 3159,66 | 544,07 | 545,53 | 363,16 | ----- |
| | EPC | 1232 | 27000 | 463 | 2900 | 534 | 554 | 459 | ----- |
| Am 4 | FRX | 1782,56 | 15354,80 | 144,66 | 721,19 | 615,05 | ----- | ----- | ----- |
| | EPC | 2103 | 26000 | 168 | 828 | 742 | ----- | ----- | ----- |
| Am 5 | FRX | 2982,49 | 13509,70 | 187,26 | 913,60 | 264,93 | ----- | ----- | 214,52 |
| | EPC | 3000 | 20000 | 219 | 863 | 186 | ----- | ----- | 145 |
| Am 6 | FRX | 70,01 | 38072,25 | 818,77 | 138,60 | ----- | 727,98 | ----- | ----- |
| | EPC | 48 | 47000 | 725 | 136 | ----- | 724 | ----- | ----- |
| Am 7 | FRX | 5790,84 | 17784,09 | 344,65 | 177,50 | 413,36 | ----- | 202,88 | 390,41 |
| | EPC | 6800 | 28000 | 407 | 192 | 448 | ----- | 216 | 270 |
| Am 8 | FRX | 1274,37 | 37361,40 | 675,86 | 153,00 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| | EPC | 1143 | 45000 | 654 | 171 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| Am 9 | FRX | 6408,90 | 23409,69 | 260,03 | 3275,59 | 972,06 | ----- | 293,39 | 440,00 |
| | EPC | 6000 | 28000 | 314 | 2900 | 959 | ----- | 275 | 302 |
| Am 10 | FRX | 3267,03 | 17193,15 | 173,90 | 2108,58 | 511,72 | ----- | ----- | ----- |
| | EPC | 3400 | 25000 | 185 | 2300 | 490 | ----- | ----- | ----- |

Pb – chumbo, Fe – ferro, Ba – bário, Zn – zinco, As – arsénio, Mn – manganês, Cu – cobre e Sb – antimónio.

Quadro 2 – Valores de Coeficientes de Variação para os elementos analisados.

| | | Elementos Analisados | | | | | | | |
|-----------|-------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | <i>Pb</i> | <i>Fe</i> | <i>Ba</i> | <i>Zn</i> | <i>As</i> | <i>Mn</i> | <i>Cu</i> | <i>Sb</i> |
| CV (%) | Am 1 | 15,05 | 3,60 | 10,22 | 23,70 | ----- | 13,16 | ----- | ----- |
| | Am 2 | 6,30 | 3,36 | 13,49 | 4,55 | 10,64 | ----- | ----- | ----- |
| | Am 3 | 3,36 | 2,86 | 12,93 | 3,78 | 7,81 | 15,90 | 16,70 | ----- |
| | Am 4 | 2,93 | 2,50 | 22,81 | 8,27 | 6,48 | ----- | ----- | ----- |
| | Am 5 | 2,19 | 2,80 | 19,36 | 6,47 | 18,62 | ----- | ----- | 41,75 |
| | Am 6 | 14,04 | 1,52 | 8,93 | 20,09 | ----- | 22,17 | ----- | ----- |
| | Am 7 | 1,78 | 2,61 | 14,56 | 18,95 | 13,37 | ----- | 12,52 | 13,18 |
| | Am 8 | 4,08 | 2,41 | 10,62 | 17,62 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| | Am 9 | 3,74 | 4,31 | 16,82 | 4,81 | 9,15 | ----- | 26,82 | 21,70 |
| | Am 10 | 3,03 | 2,67 | 21,23 | 3,52 | 12,54 | ----- | ----- | ----- |

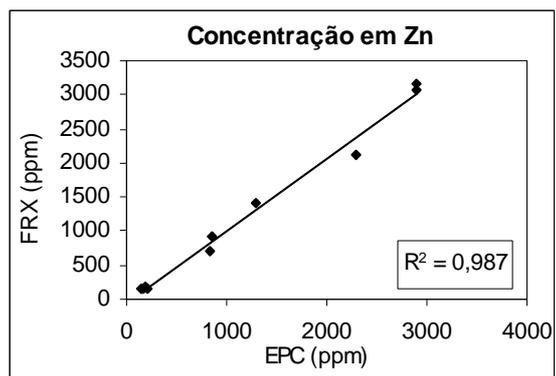
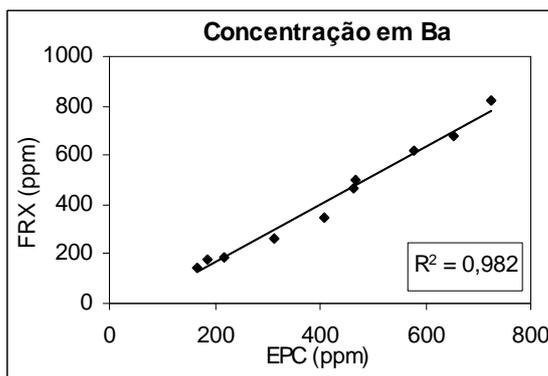
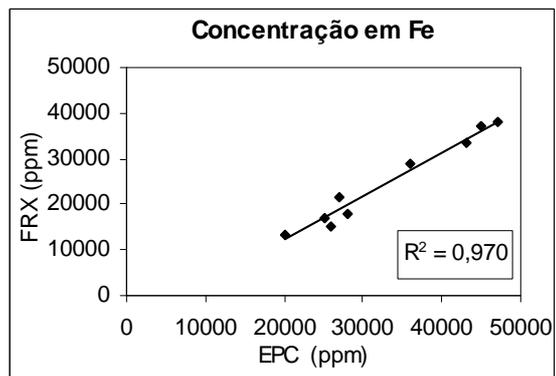
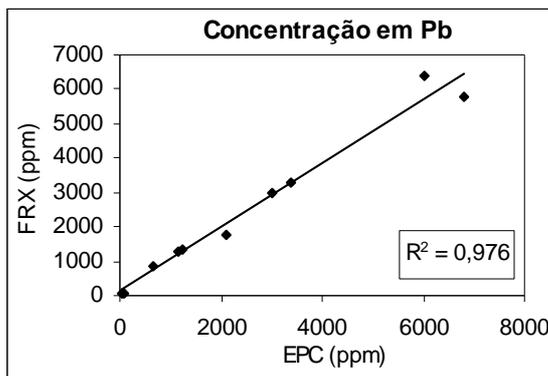


Figura 2 – Gráficos referentes à Análise Regressiva e respectivos valores de Coeficientes de Regressão.

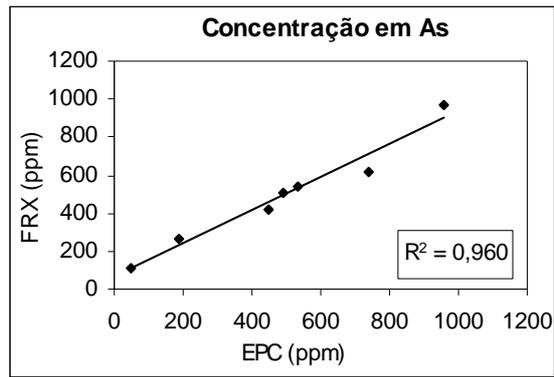


Figura 2 – Gráficos referentes à Análise Regressiva e respectivos valores de Coeficientes de Regressão (*continuação*).

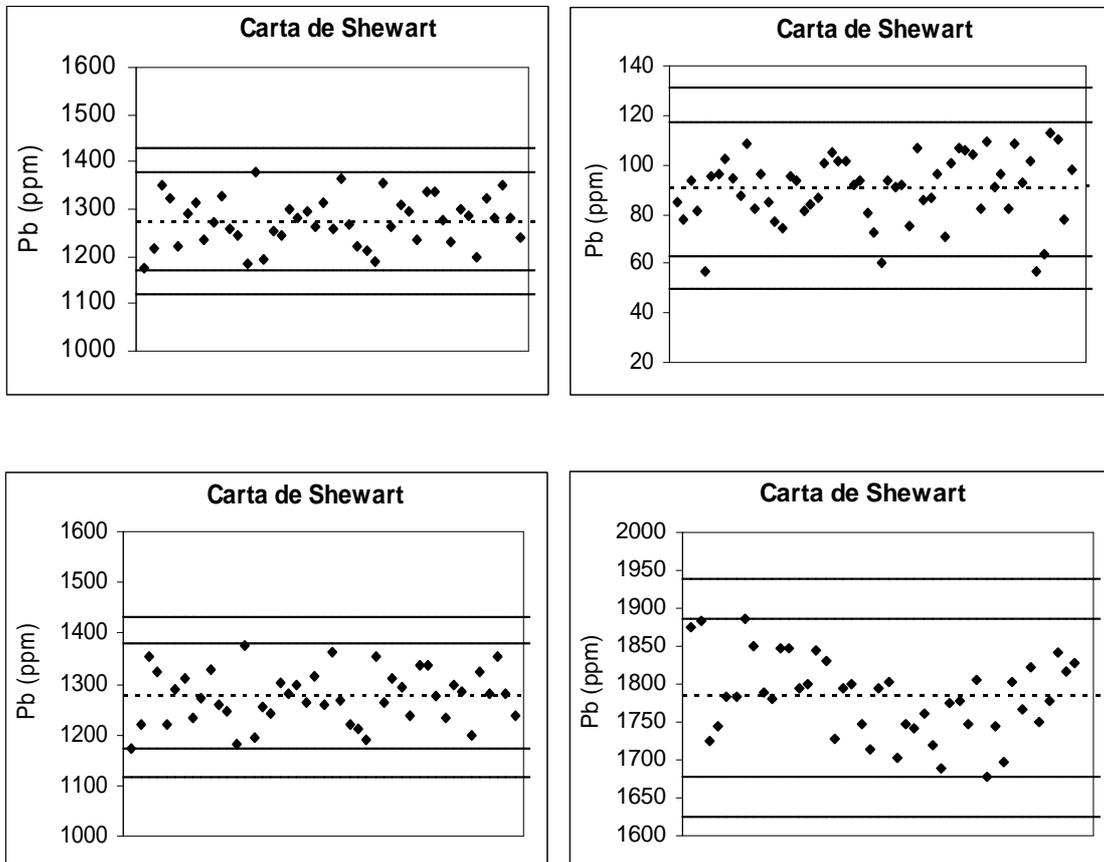


Figura 3 – Cartas de Controlo de Qualidade de Shewart.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o *Analisador Ambiental NITON Série XLi 700* são considerados, segundo critérios da EPA, de boa qualidade analítica, uma vez que são consistentes em termos de repetibilidade e reprodutibilidade.

Quanto à análise da repetibilidade dos resultados, verifica-se que o *Coefficiente de Variação* (CV) obtido para cada um dos elementos analisados, por amostra, é na maioria dos casos, inferior a 20%, em concordância com as recomendações da EPA. Note-se que, mesmo nos exemplos em que este valor é excedido, à exceção do antimônio na Amostra 5, cujo valor de CV é de 41,8 %, nunca são atingidas percentagens superiores a 27 %. Apesar das exceções, pode considerar-se que os resultados são repetitíveis, sobretudo, por se tratarem de dados obtidos com um método de análise expedito.

No que se refere à reprodutibilidade dos dados, a *Análise Regressiva* revela uma boa correlação entre os dois métodos comparados (FRX e EPC), registando-se valores de R^2 superiores a 0,96 para todos os elementos analisados.

A realização de *Cartas de Controlo de Shewart* demonstra, ainda, que os resultados produzidos com o analisador se encontram dentro dos respectivos limites de controlo estabelecidos, mantendo-se, portanto, a um nível aceitável de confiança.

A qualidade dos resultados permite demonstrar que a utilização de equipamentos portáteis de análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X pode facilitar consideravelmente a caracterização de solos contaminados com metais pesados, otimizando o tempo e os custos associados ao programa de amostragem. Neste ponto de vista, justifica-se a utilidade destes equipamentos no rastreio ambiental das áreas mineiras degradadas, onde a concentração em metais pesados atinge muitas vezes valores bastante elevados, assim como na monitorização dos trabalhos de recuperação.

5. REFERÊNCIAS

[1] – EPA, Method 6200: 1998, *Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of elemental Concentration in Soil and Sediment*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C..

[2] – ISO 8258:1991 (E), *Shewart Control Charts*.

[3] – ISO 5725-2: 1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – basic method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method*.