

TÚLIO LAUX KUHN

**APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE  
RAIOS X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS  
PARA A ANÁLISE ELEMENTAR DE SAIS**

PORTO ALEGRE  
DEZEMBRO DE 2018

TÚLIO LAUX KUHN

**APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE RAIOS X  
INDUZIDOS POR PARTÍCULAS PARA A ANÁLISE  
ELEMENTAR DE SAIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias

PORTO ALEGRE  
DEZEMBRO DE 2018

# Agradecimentos

Devo agradecimentos a diversas pessoas que contribuíram para tornar este trabalho possível:

Ao meu pai, Mauro, pelo constante apoio e confiança;

Ao professor Johnny, meu orientador, por toda ajuda dedicada e por todo aprendizado a mim fornecido;

Aos queridos colegas do laboratório, Camila, Cláudia, Deiverti, Dionatan, Fran, Gui, Juliana, Liana, Lucas, Marcelo, Paola, Rafaela, pela amizade, aprendizado e cooperação;

Ao professor Lívio, por todo apoio e pelas discussões sempre construtivas;

Aos técnicos do LII, Agostinho, Eduardo, Leandro, Miro, Paulo, cujo trabalho é essencial para o andamento das várias pesquisas realizadas neste laboratório;

Aos vários professores da UFRGS que contribuíram com a minha formação.

# Resumo

No presente trabalho, utilizou-se a técnica PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission) para determinar a concentração dos elementos químicos presentes nos diferentes tipos de sal de cozinha destinados à dieta humana e adquiríveis em mercados. Foram analisados quatro tipos de sal: sal refinado, sal grosso (de churrasco), sal marinho, e o sal rosa do Himalaia. Com isso, pôde-se determinar quais elementos são ingeridos ao consumir os sais, as diferenças na composição química entre os tipos de sais, e entre grãos de cores claras e avermelhadas no sal rosa.

**Palavras-chaves:** PIXE. Sais. Sal rosa do Himalaia.

# Abstract

Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE) spectrometry technique was used to measure the elemental composition of different types of table salt that are sold in the market. Four types of salt were analysed: refined salt, churrasco salt, sea salt, and the Himalayan pink salt. Results indicates the chemical elements that are ingested when consuming these salts, and shows the composition differences between the types of salt, as well as in between the grains of clear and redish colors in pink salt.

**Palavras-chaves:** PIXE. salts. Pink Himalayan salt.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplos dos quatro tipos de sais analisados . . . . .	11
Figura 2 – Representação da produção de raios X característicos . . . . .	15
Figura 3 – Esquema de níveis de energia . . . . .	16
Figura 4 – Exemplo de Espectro PIXE . . . . .	17
Figura 5 – Pastilhador utilizado na preparação de amostras . . . . .	19
Figura 6 – Grãos de sal antes e depois de serem moídos em um almofariz. . . . .	20
Figura 7 – Grãos de diferentes cores presentes no sal rosa. . . . .	21
Figura 8 – Separação dos grãos por cor do sal rosa . . . . .	21
Figura 9 – Pressão no interior da câmara PIXE . . . . .	23
Figura 10 – Fator instrumental H por energia . . . . .	25
Figura 11 – Limites de detecção em função do número atômico em um sal rosa. . . . .	27
Figura 12 – Acelerador Tandetron . . . . .	28
Figura 13 – Espectro PIXE do sal refinado Cisne . . . . .	31
Figura 14 – Espectros PIXE sobrepostos do sal refinado Cisne . . . . .	32
Figura 15 – Espectro médio do sal refinado Cisne . . . . .	33
Figura 16 – Espectros do sal refinado Cisne não exposto ao pastilhador . . . . .	34
Figura 17 – Espectro médio do sal refinado Cisne não exposto ao pastilhador . . . . .	35
Figura 18 – Espectro médio do sal de churrasco Cisne . . . . .	35
Figura 19 – Espectro médio do sal de churrasco Pirata . . . . .	36
Figura 20 – Espectro PIXE do sal refinado Diana . . . . .	37
Figura 21 – Espectro PIXE do sal marinho Salazir . . . . .	38
Figura 22 – Espectro PIXE do sal marinho Maldon . . . . .	39
Figura 23 – Espectro PIXE do sal marinho Kook . . . . .	39
Figura 24 – Espectro PIXE do sal marinho Smart . . . . .	40
Figura 25 – Espectro médio do sal de rosa Foco Alternativo . . . . .	41
Figura 26 – Espectro médio do sal de rosa Kook - Moído . . . . .	41
Figura 27 – Espectro médio do sal de rosa Kook - Grosso . . . . .	42
Figura 28 – Espectro médio do sal de rosa Smart . . . . .	43
Figura 29 – Espectro médio dos grãos claros do sal de rosa Kook . . . . .	44
Figura 30 – Espectro médio dos grãos avermelhados do sal de rosa Kook . . . . .	45
Figura 31 – Espectro médio dos grãos claros do sal de rosa Smart . . . . .	45
Figura 32 – Espectro médio dos grãos avermelhados do sal de rosa Smart . . . . .	46
Figura 33 – Espectro Médio dos Sais Rosa . . . . .	49

Figura 34 – Sobreposição de espectros médios PIXE . . . . .	50
Figura 35 – Sobreposição de espectros médios PIXE 0 - 8 keV . . . . .	51
Figura 36 – Sobreposição de espectros médios PIXE 6 - 17 keV . . . . .	52
Figura 37 – Sobreposição de espectros médios não expostos ao pastilhador . . . . .	53
Figura 38 – Espectro médio PIXE dos grãos avermelhados dos sais rosa . . . . .	54
Figura 39 – Espectro médio PIXE dos grãos claros dos sais rosa . . . . .	55
Figura 40 – Sobreposição dos espectros médios dos sais rosa e dos seus grãos claros e avermelhados . . . . .	56

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Concentrações Elementares nos Sais I . . . . .	47
Tabela 2 – Concentrações Elementares nos Sais II . . . . .	47
Tabela 3 – Concentrações elementares por cor de grão nos Sais Rosa . . . . .	48



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Sobre a técnica PIXE</b>	<b>12</b>
2.1	Aspectos Históricos	12
2.2	Princípios Básicos	13
<b>3</b>	<b>Experimental</b>	<b>18</b>
3.1	Preparação de Amostras	18
3.2	Calibração	24
3.2.1	Calibração em Energia	24
3.2.2	Padronização	24
3.3	Obtenção das Concentrações Elementares	26
3.4	Limites de Detecção	26
3.5	Precisão e Acurácia do PIXE	27
3.6	Instrumentação	27
<b>4</b>	<b>Medidas das Amostras e Resultados</b>	<b>30</b>
4.1	Espectros Obtidos por Sal Analisado	30
4.1.1	Sal Refinado Cisne	30
4.1.2	Sal de Churrasco Cisne	35
4.1.3	Sal de Churrasco Pirata	36
4.1.4	Sal Refinado Diana	37
4.1.5	Sal Marinho Salazir	37
4.1.6	Sal Marinho Maldon	38
4.1.7	Sal Marinho Kook	39
4.1.8	Sal Marinho Smart	40
4.1.9	Sal Rosa Foco Alternativo	40
4.1.10	Sal Rosa Kook Moído	41
4.1.11	Sal Rosa Kook Grosso	42
4.1.12	Sal Rosa Smart	42
4.1.13	Grãos Claros do Sal Kook	43
4.1.14	Grãos Avermelhados do Sal Kook	44
4.1.15	Grãos Claros do Sal Smart	45
4.1.16	Grãos Avermelhados do Sal Smart	46
4.2	Tabelas das Concentrações Elementares Obtidas	46

---

<b>5 Discussão</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>Conclusões</b> . . . . .	<b>58</b>
<b>Referências</b> . . . . .	<b>59</b>

# 1 Introdução

O sal de cozinha é um mineral composto primariamente por cloreto de sódio (NaCl). Possui importância para a saúde tanto de pessoas, quanto de animais. É também um dos temperos mais antigos e ubíquos que existem, além de ser utilizado para a preservação de alimentos[1].

Seu consumo na alimentação costuma ser elevado. Estima-se que o consumo de sal no Brasil seja, em média, de cerca de 12 gramas por pessoa por dia[2], mais do que o dobro dos 5 gramas diários recomendados pela Organização Mundial da Saúde[3]. Não por acaso, o governo estima que um quarto da população sofra de hipertensão arterial, uma das consequências do excesso de sódio na dieta. O excesso de sal na alimentação está ligado ao aumento no risco de doenças como hipertensão, doenças cardiovasculares, acidentes vasculares cerebrais e doenças renais.

A produção de sal costuma utilizar a evaporação da água do mar, sendo o sal marinho uma *commodity* em muitos países marítimos, especialmente onde o clima é seco, e o verão duradouro. No Brasil, o sal produzido tem origem marinha, com destaque para as salinas dos municípios de Macau e Mossoró, no Rio Grande do Norte[4], e de Cabo Frio, no litoral do Rio de Janeiro.

O sal produzido para consumo pode ser grosso, ou refinado, e costuma ser de alta pureza. O sal de origem marinha passa por um processo de evaporação natural nas salinas, e pode passar por um processo de refinamento para aumentar o teor de pureza. O refinamento costuma ser feito com evaporação forçada a vácuo, ou por moagem hidromecânica, além da lavagem com salmoura saturada e secagem em fornos. Alguns sais não passam pelo refinamento, e recebem o rótulo de "sal marinho".

Para garantir que o sal, que é uma substância higroscópica, não absorva muita umidade, costuma-se adicionar antiumedecantes como aluminossilicato de sódio, fosfato tricálcico, ou silicato de magnésio, evitando que o sal se aglomere em caroços. Além disso, é proibido, em todo o Território Nacional, expor ou entregar ao consumo direto sal comum ou refinado, que não contenha iodo no teor igual ou superior a 15 (quinze) miligramas até o limite máximo de 45 (quarenta e cinco) miligramas de iodo por quilograma de produto. Esta lei tem como finalidade prevenir a deficiência de iodo na dieta, o que poderia provocar o aumento da glândula tireoide (bócio).

Além do sal marinho, existem também grandes jazidas em estado cristalino, em depósitos sobre ou sob o solo. Tais jazidas, por exemplo, podem ser encontradas nos Andes, com destaque para a localidade de Uyuni, na Bolívia, considerada a maior salina do mundo.

O Himalaia também possui grandes reservas de sal e ocupa uma posição de destaque no cenário internacional. O *sal rosa do Himalaia* é feito de cristais de sal minerados no Paquistão, nas Minas de Sal de Khewra, no município de mesmo nome, a cerca de 200 km da capital Islamabad. Possui coloração rosada devido a minerais traço presentes no sal, como magnésio, potássio e cálcio. Existem diversas crenças a respeito deste sal[5][6][7] quanto as suas capacidades de melhorar a saúde mental e física[8], como ele ser mais saudável devido a maiores concentrações de elementos traço, ser mais natural, ajudar na hidratação corporal, e possuir menos sódio que o sal de cozinha comum[9], o que tornaria mais atrativo para evitar as doenças ligadas ao consumo excessivo deste elemento.

Considerando que o sal é vastamente consumido no Brasil, e buscando elucidar algumas das questões trazidas pelas alegações acerca do sal rosa do Himalaia, utilizou-se a técnica PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission) para determinar a concentração dos elementos químicos presentes nos diferentes tipos de sal de cozinha destinados à dieta humana e adquiríveis em mercados. Foram analisados quatro tipos de sal: sal refinado, sal grosso (de churrasco), sal marinho, e o sal rosa do Himalaia, conforme mostra a Figura 1. Com isso, pôde-se determinar quais elementos são ingeridos ao consumir os sais. Este estudo pode se inserir no projeto de pesquisa do Laboratório de Implantação Iônica de utilização de técnicas analíticas baseadas em feixes iônicos para estudos em ciência forense.



Figura 1: Exemplos dos quatro tipos de sais analisados. Da esquerda para a direita: Sal de churrasco, sal rosa, sal refinado, e sal marinho.

## 2 Sobre a técnica PIXE

### 2.1 Aspectos Históricos

PIXE é um método analítico utilizado para determinar a composição elementar de uma amostra. Seu nome é um acrônimo para Emissão de raios X induzida por partículas, ou particle-induced X-ray emission, em língua inglesa. O nome em si já indica os princípios básicos desta técnica: a amostra a ser analisada é irradiada por partículas carregadas em alta velocidade, e os raios X, emitidos por transições entre níveis nos átomos que a constituem, são analisados por meio de um espectrômetro apropriado.

Os Raios X foram descobertos por Wilhelm Röntgen em 1895, enquanto fazia experiências com raios catódicos; os raios X eram produzidos quando elétrons colidiam com as paredes do tubo. O estudo da natureza da radiação levou ao entendimento de que se tratavam de partículas neutras e de alta penetração, e que podiam ser tratadas como ondas eletromagnéticas (como a luz), possuindo comprimento de onda da ordem de Å. O Prêmio Nobel de 1914 foi concedido a Max von Laue, e o de 1915 a William Henry Bragg e a seu filho William Lawrence Bragg, ambos por seus trabalhos com a difração de raios X[10].

A história do PIXE como ferramenta analítica é razoavelmente longa, podendo-se considerar de sua fundação o ano 1914, quando Moseley realizou seu estudo pioneiro[11] das energias características de raios X de diferentes elementos da tabela periódica.

A partir dos trabalhos como os de Bragg e de Moseley, a possibilidade da análise espectral de raios X ficou demonstrada, mas restava ainda a execução prática, com a obtenção de espectros de raios X de diferentes materiais básicos. Em 1922, o geólogo sueco Hadding, da universidade de Lund, publicou sua análise realizada com vários minerais[12]. Ele detectou entre 10 e 12 elementos nas amostras, e fez comparações com outras análises baseadas em métodos químicos convencionais. Embora tenha conseguido uma concordância qualitativa, não foi possível fazer uma avaliação quantitativa, por não se saber todos os parâmetros envolvidos. Todavia, ficou demonstrado que a espectrometria de raios X oferece a possibilidade de uma análise sistemática e multielementar de amostras mais complicadas.

A possibilidade de que partículas mais pesadas que o elétron poderiam induzir a emissão de raios X já havia sido mostrada em 1912 por Chadwick[13]. Ele utilizou partículas  $\alpha$  originadas por uma fonte radioativa, e observou que colisões dessas partículas produziam uma quantidade mensurável de raios  $\gamma$ .

A seção transversal para a produção de raios X característicos é essencialmente

a mesma para elétrons da ordem de keV, e prótons da ordem de MeV. Portanto, a sensibilidade da análise é determinada principalmente pelo fundo de radiação de freamento (bremsstrahlung). A radiação de fundo gerada diretamente pelos prótons é consideravelmente insignificante, sendo que a contribuição principal é devida ao bremsstrahlung de elétrons secundários.

Durante a década de 1960, o detector de silício dopado com lítio, o detector Si(Li), tornou-se disponível. Com sua resolução de cerca de 150 eV (medida para raios X de 5,9 keV), é possível resolver as linhas K de elementos adjacentes. Além disso, um o detector Si(Li) pode ser colocado próximo à amostra a ser analisada, subentendendo um grande ângulo sólido, o que fornece uma eficiência muito maior que aquela que pode ser atingida por um espectrômetro de cristal.

Em 1970, Johansson e colaboradores[14] do Instituto de Tecnologia de Lund, mostraram que a combinação da excitação com prótons de 2 MeV, e detecção de raios X com um detector de Si(Li) constituía um poderoso método para a análise multielementar e elementos traço. Testes iniciais foram realizados utilizando filmes finos de carbono expostos ao ambiente para coletar a poluição do ar.

Este novo método analítico, que logo se tornou conhecido pelo acrônimo PIXE, foi testado e aplicado em vários laboratórios de física nuclear durante a década de 1970. Entre as razões para este rápido desenvolvimento está a necessidade de um método eficiente para análise de elementos traço, provocada pelo interesse nos problemas ambientais; o reaproveitamento dos aceleradores de partículas que eram utilizados em laboratórios de física nuclear, mas que se tornaram obsoletos com o advento da física de altas energias; e o desenvolvimento da técnica de microfeixe, que pode ser combinado com o PIXE para a análise de elementos traço.

Ao final do século passado, laboratórios foram equipados com aceleradores para se dedicar a aplicações especializadas de análise. Por exemplo, o laboratório do Museu do Louvre em Paris especializou-se em arqueologia e artes, enquanto que o laboratório CSIRO na Austrália focou-se em mineralogia.

## 2.2 Princípios Básicos

A técnica PIXE, como seu nome sugere, é baseada na emissão estimulada de raios X característicos dos átomos que constituem a amostra, quando interagem com partículas aceleradas. Partículas carregadas, geralmente prótons, são lançadas por um acelerador sobre a amostra a ser analisada. Os prótons excitam os elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra, e raios X são emitidos. O espectro de raios X consiste de uma radiação de fundo contínua, além das linhas de raios X característicos dos átomos presentes na amostra. Os raios X são detectados através de um detector de silício dopado com lítio, o

detector Si(Li), e os pulsos são amplificados e registrados em um histograma de contagens por canal, onde os canais são proporcionais à energia do fóton incidente.

Com o conhecimento de quantos pulsos estão presentes em cada pico do espectro, que estão relacionados com a concentração de cada elemento, e sabendo a carga incidente, é possível calcular as quantidades absolutas de diversos elementos uma vez que todos os parâmetros, como as seções de choque de produção de raios X, o ângulo sólido subentendido pelo detector, sua eficiência, entre outros, são conhecidos. A técnica PIXE permite, portanto, a determinação absoluta das concentrações, apesar de ser necessário, em geral, calibrar com base em alvos padrões de composição previamente conhecida, ou materiais de referência.

Os aceleradores utilizados para a análise com PIXE são relativamente pequenos, fornecendo um feixe de prótons com energia na ordem de unidades de megavolts. Muito comuns são os aceleradores do tipo tandem. Íons de hidrogênio negativamente carregados são acelerados para um terminal de alta tensão em um potencial positivo. Os elétrons são então arrancados na passagem por um stripper gasoso, e os prótons são novamente acelerados. Para a análise PIXE, é comum utilizar aceleradores tandem com um terminal com tensão de 1,5 MV, fornecendo prótons com energia de 3,0 MeV.

Uma vantagem importante da técnica PIXE é que amostras de vários tipos podem ser analisadas. Um caso bastante comum é a análise de alvos finos. Neste caso, o cálculo da produção de raios X é simplificado porque as partículas aceleradas perdem apenas uma pequena fração da sua energia ao passar pela amostra, o que significa que não apenas a energia de excitação é bem definida, mas também que há pouca absorção dos raios X emitidos pela própria amostra. Um exemplo típico do uso de amostras finas é a análise de filmes expostos a poluição do ar.

Em muitos casos, entretanto, não é possível preparar uma amostra fina do material a ser analisado. Este é o caso, por exemplo, de itens valiosos, nos quais uma técnica de análise não destrutiva é obrigatória, como é o caso de artefatos arqueológicos, ou obras de arte. Um outro exemplo são minerais. Neste caso de alvos grossos, as partículas incidentes são paradas pela amostra. O freamento das partículas e a absorção dos raios X emitidos tornam o cálculo da produção de raios X, que é importante para a conversão das áreas dos picos para concentração dos elementos correspondentes, mais complexa do que para alvos finos. A medida da corrente deve ser realizada antes da entrada do feixe na câmara de reações.

O PIXE é um método analítico baseado na emissão de raios X. Os prótons de alta energia ejetam elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra, gerando uma vacância. Quando ela é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, um fóton de raio X é emitido, como ilustrado na Figura 2. A liberação de energia pode ocorrer também através da emissão de um elétron, chamado elétron Auger. A probabilidade de

emissão de um fóton de raio X (emissão de fluorescência) é próxima de 1 para elementos mais pesados, mas de apenas alguns por cento para os mais leves.

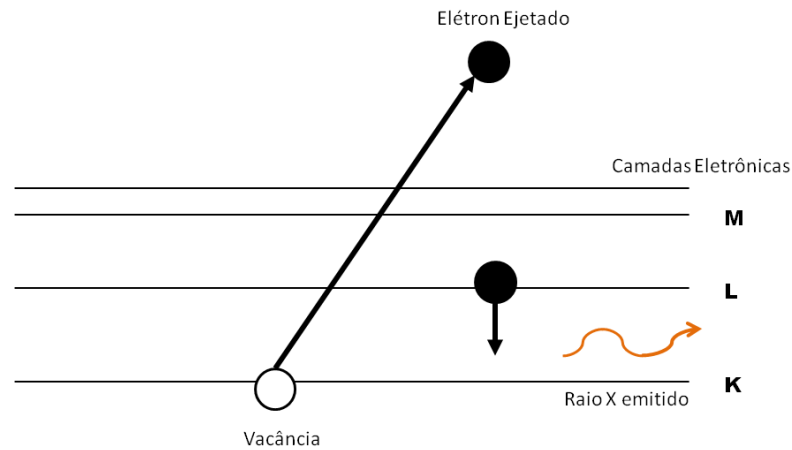


Figura 2: Representação esquemática da criação de uma vacância interna, com subsequente emissão de raio X.

O espectro de raios X é determinado pelos níveis de energia dos elétrons no átomo. A Figura 3 mostra o diagrama de níveis para um elemento de peso mediano, com algumas das transições que são permitidas pelas regras de seleção da mecânica quântica. Esta figura ilustra o nome atribuído a algumas transições de energia. As transições indo para a camada K recebem o nome de raios X K. Se o elétron preenchendo a vacância vier da camada L, a transição é chamada de  $K_{\alpha}$ , enquanto que se vier da camada M, denota-se  $K_{\beta}$ .



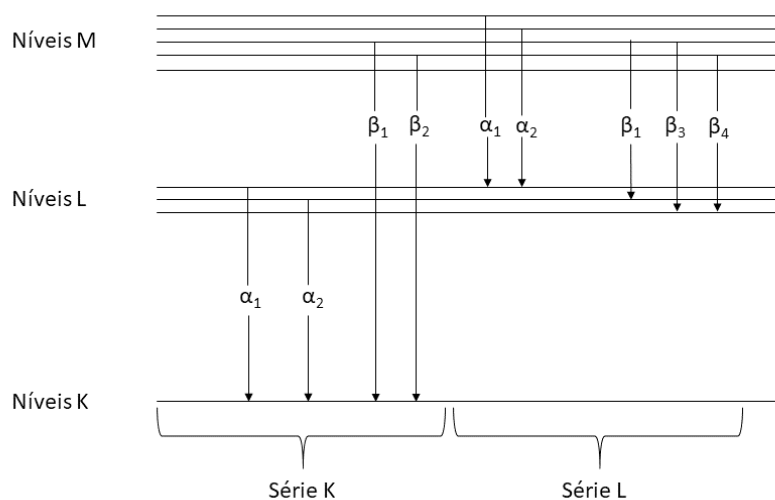


Figura 3: Esquema de níveis de energia com algumas transições raios X possíveis de um elemento de peso mediano.

A eficiência do detector Si(Li) é consideravelmente constante no intervalo de energias entre 5 keV e 25 keV, mas cai rapidamente para energias maiores ou menores. Esta propriedade determina, em parte, quais séries de raios X são usadas na análise. Esta faixa de energias corresponde às transições K em átomos com número atômico entre 20 e 50, e transições L em átomos de  $Z > 50$ , embora seja possível realizar medidas com elementos de número atômico menores.

Um exemplo de espectro de PIXE com diferentes picos de raios X identificados é apresentado na Figura 4. O espectro apresenta apenas picos  $K_\alpha$  e  $K_\beta$ , sem raios X L, pois elementos pesados não estavam presentes nesta amostra. A radiação de fundo presente em energias menores de 10 keV é devida principalmente ao bremsstrahlung emitido por elétrons secundários. Para calcular as concentrações elementares na amostra irradiada, é necessário determinar a área de cada pico de raio X, porém a deconvolução dos diferentes picos é praticamente impossível de ser realizada manualmente, sendo que para essa finalidade foram desenvolvidos códigos para computadores, que realizam a deconvolução rapidamente.

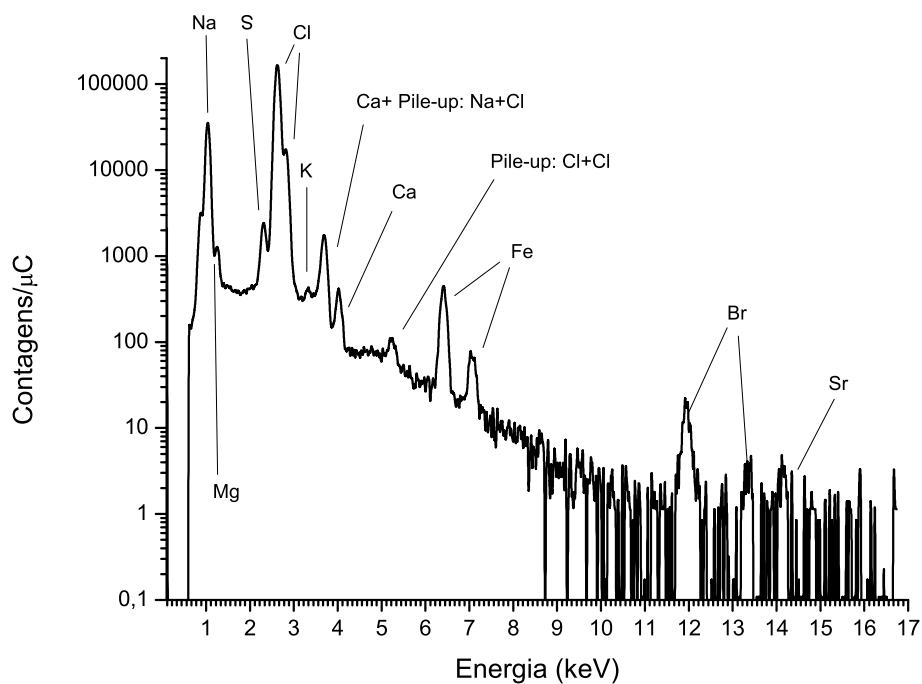


Figura 4: Espectro PIXE de um sal marinho, com os picos identificados.

O limite de detecção é uma das características mais importantes de um método analítico. No caso da análise PIXE de elementos traço em uma amostra de elementos leves, a maior sensibilidade é obtida com prótons de energia relativamente pequenas, entre 2 MeV e 3 MeV. Além disso, esta alta sensibilidade é obtida para números atômicos  $20 < Z < 40$  e  $Z > 75$ , que são regiões de grande interesse em muitas aplicações analíticas.

## 3 Experimental

### 3.1 Preparação de Amostras

As amostras medidas através da técnica PIXE são geralmente classificadas como "alvos finos" ou "alvos grossos". Por alvo fino, entende-se que o feixe de íons atravessa o alvo com uma perda de energia desprezível, o que depende da própria energia do feixe, da espessura do alvo e do seu poder de freamento. Neste cenário, a seção transversal de ionização  $\sigma(E)$  pode ser tomada como aquela da energia incidente  $E_0$ . Caso haja perda significativa de energia, uma seção transversal de ionização média deve ser calculada por uma integração ao longo do alvo. Outra vantagem dos alvos finos é que a transmissão dos raios X gerados é alta, com correções para a atenuação sendo desprezíveis para elementos traço em amostras de carbono[15]. Já os alvos grossos são aqueles que possuem espessura suficiente para não permitir a passagem do feixe iônico[16]. O uso de alvos finos permite eliminar efeitos relacionados com a interação dos prótons com amostra e sua matriz, mas a preparação de amostras finas requer maior atenção com relação a questão do material medido ser completamente representativo do todo sendo estudado, além de efeitos relacionados com o tamanho das partículas que podem induzir ao erro. Um alvo fino ideal é o caso de material particulado suspenso no ar e coletados em filtros de polícarbonato, sendo que estudos de aerossóis atmosféricos são uma aplicação comum da técnica PIXE[17].

A preparação de alvos grossos costuma envolver a prensagem do material analisado para formar pastilhas, além da secagem e homogeneização caso sejam necessárias.

As amostras a serem medidas são carregadas em um suporte de alumínio, que recebe o nome de *ladder*. Existem ladders de dois tamanhos em uso no LII para o PIXE: um para alvos maiores, que possui capacidade para dez alvos de uma polegada de diâmetro, e outro para alvos menores, que permite carregar até quinze alvos de meia polegada de diâmetro.

No presente trabalho, foram preparadas pastilhas com cerca de 2 gramas de sal por alvo. Essas pastilhas correspondem a alvos grossos, uma vez que a energia do feixe é completamente perdida ao colidir com a amostra. Uma simulação realizada através do software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) para uma pastilha de sal, usando a densidade calculada de  $1,92 \text{ g/cm}^2$ , resultou em um alcance de  $60 \mu\text{m}$  dos íons no interior da amostra. Como a espessura das pastilhas é de cerca de 4 mm, pode-se ter certeza de que o feixe é parado no interior da amostra, sem atravessá-la, o que permite tratar a pastilha de sal como um alvo grosso.

Para confeccionar a pastilha, foi utilizado um pastilhador de aço AISI D6, que

possui alta resistência. Em sua composição há, além do ferro e do carbono, manganês, fósforo, enxofre, silício, cromo, e tungstênio. Este pastilhador corresponde a um cilindro com diâmetro interno de 24 mm, e uma altura de 60 mm.



Figura 5: Pastilhador de aço utilizado na preparação de amostras, com uma amostra pastilhada de sal em repouso em seu topo.

Após adicionar a quantidade adequada do sal no pastilhador, este é pressionado por uma prensa hidráulica com uma pressão de cerca de  $250 \text{ kgf/cm}^2$ . Como a seção transversal do cilindro possui área de  $18,25 \text{ cm}^2$ , isso equivale a uma força de  $4500 \text{ kgf}$ .

Em alguns testes iniciais, as amostras de sal foram pastilhadas sem nenhuma forma de preparo prévio. Isto é, o sal era depositado no pastilhador da forma como vinha dentro de sua embalagem original, e logo em seguida era prensado. Este tipo de preparação de amostra, embora seja de execução muito rápida, não é o mais adequado porque resulta em amostras pouco homogêneas, e com grãos de tamanhos demasiadamente variados, levando a uma grande variação na produção dos raios X em uma mesma amostra medida em pontos diferentes.

Há de se levar em conta que a área do feixe que incide sobre a amostra é relativamente pequena, com diâmetro de cerca de 2 mm. Além disso, o alcance do feixe no interior da amostra é de tipicamente algumas dezenas de micrômetros, antes de ser parado ao perder completamente sua energia. Portanto, a massa da amostra que de fato é medida é de no máximo alguns miligramas. Por conta disso, as amostras não-homogêneas podem registrar concentrações muito díspares quando medidas com o feixe em posições diferentes. O efeito da atenuação pela própria matriz da amostra dos raios X característicos emitidos (que é de particular importância para elementos mais leves) também contribui para discrepâncias em diferentes medidas efetuadas em amostras inhomogêneas.

Para produzir a informação correta da composição dos elementos principais da amostra, é importante que a massa sujeita ao feixe na medida seja representativa de toda

ela. Ou seja, a preparação da amostra deve ser feita de tal maneira que ela seja espacialmente homogênea em todas as três dimensões. Além disso, a face de uma amostra no PIXE exposta ao feixe deve ser preferencialmente plana, para evitar efeitos relacionados com a rugosidade da superfície, e ser constituída de partículas tão pequenas quanto possível, para minimizar efeitos relacionados com o tamanho das partículas. Para melhor atender a todos estes requisitos, ficou claro que os sais deveriam passar por um processo de moagem antes de ser prensado para formar uma pastilha.

Todos os sais foram submetidos a moagem manual utilizando almofarizes e pistilos de porcelana de alta resistência, conforme mostra a Figura 6. Mesmo os grãos mais grossos dos sais marinhos, rosa, ou de churrasco não exigem muito esforço para serem moídos. Este processo de moagem, apesar de consumir mais tempo, é importante para reduzir o tamanho dos grãos e para homogenizar o material antes de ser pastilhado, de forma que a área medida na pastilha melhor represente o total da amostra.



Figura 6: Grãos de sal antes e depois de serem moídos em um almofariz.

Os grãos presentes nas embalagens de sais rosa apresentam coloração que varia de tons mais claros e transparentes para cores avermelhadas, conforme mostra a Figura 7. Além do sal rosa como um todo, os grãos claros e os avermelhados foram medidos separadamente.

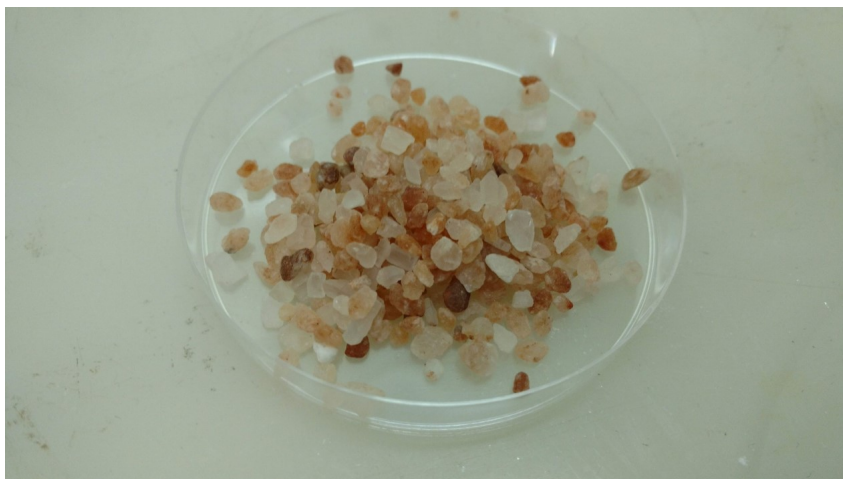


Figura 7: Porção de sal rosa antes de ser pastilhada, mostrando grãos de variadas cores.

Para separar os grãos por cor, na preparação de cada pastilha se procedia da seguinte maneira: uma porção do sal presente na embalagem era despejada em um prato de Petri. Em seguida, os grãos presentes neste prato eram separados utilizando uma pinça, até que houvesse material suficiente de cada cor para produzir uma pastilha, conforme mostra a Figura 8. Em todos os casos, haviam muito mais grãos claros do que vermelhos na porção originalmente despejada no prato de Petri. Os grãos de cores intermediárias que restavam após a separação eram armazenados separadamente da embalagem original.

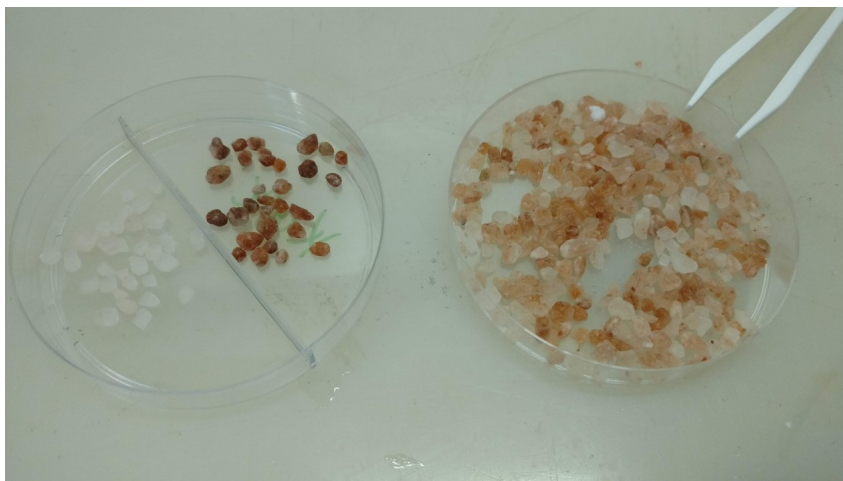


Figura 8: Separação dos grãos por cor. Na esquerda, grãos de cor clara separados dos de cor avermelhada. Na direita, grãos de cor intermediária que restaram após a separação.

Como o sal é higroscópico, o produto vendido em mercados costuma receber a adição de antiaglomerantes como dióxido de silício e antiaglomerantes como ferrocianeto de sódio. Alguns sais, no entanto, permaneciam com alguma umidade que ficava visível ao confeccionar a pastilha.

Por motivos práticos, é desejável que as amostras estejam tão secas quanto possível, uma vez que a análise com o PIXE é efetuada em uma câmara em vácuo. Quando a amostra não está muito seca, a umidade contida por ela pode atrapalhar a formação do vácuo, aumentando o tempo necessário para iniciar a medida. Todavia, a umidade presente nos sais é pouca, de modo que não precisam passar por um processo de secagem muito complexo. Em geral, as amostras após serem pastilhadas eram armazenadas em pratos de Petri dentro de dessecadores, onde permaneciam por alguns dias até serem medidas, o que contribuía para remover qualquer umidade presente na amostra. Em alguns casos, quando não era possível começar as medidas de imediato, o ladder montado com as amostras de sais era conservado em uma geladeira, ou então em uma câmara de vácuo. Em poucas situações os sais eram imediatamente destinados à medida após serem pastilhados. Neste caso, o tempo para a obtenção do vácuo pode aumentar de alguns poucos minutos.

Uma maneira de acelerar a taxa com que a pressão na câmara de PIXE diminui é acrescentando nitrogênio líquido. No interior da câmara, há uma *armadilha fria* que faz com que os vapores presentes se condensem e adiram na superfície gelada, diminuindo a pressão interna. Isso pode ser visto na Figura 9, que mostra como a pressão no interior da câmara PIXE diminui após ter recebido as amostras de sais. De início a pressão diminui lentamente, conforme as bombas de vácuo removem o ar de dentro da câmara. Após seis minutos, nitrogênio líquido é adicionado na câmara, resfriando a armadilha fria e permitindo que a pressão diminua muito mais rapidamente.

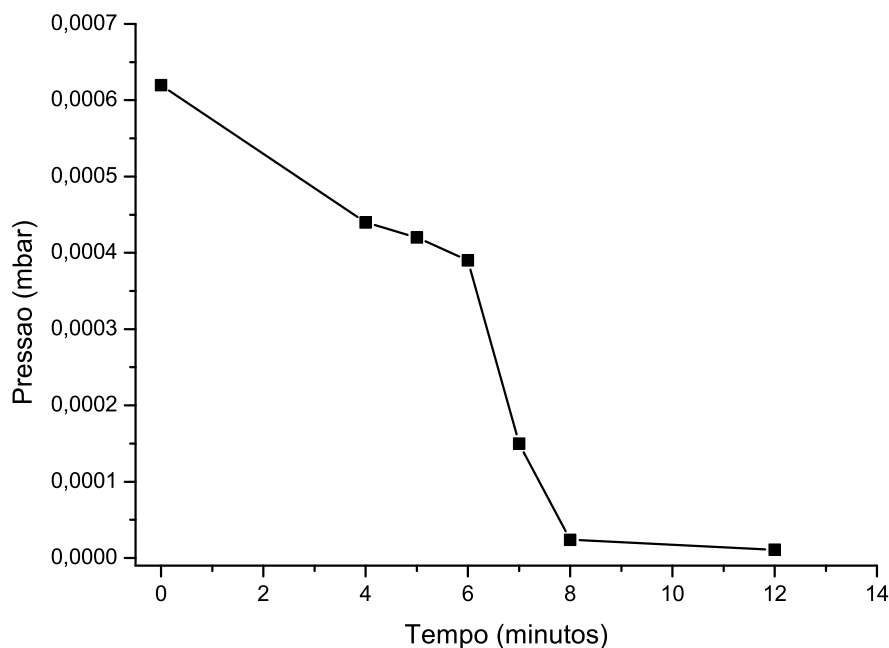


Figura 9: Evolução temporal da pressão do ar no interior da câmara PIXE, conforme tentava-se melhorar o vácuo para dar início às medidas. No ponto próximo dos 6 minutos, nitrogênio líquido foi adicionado à câmara, acelerando o processo.

Uma amostra de cloreto de sódio com teor mínimo de 99,0% foi utilizada como padrão para obter o fator H dos elementos Na e Cl. O sal foi moído e pastilhado da mesma maneira que os sais analisados. Um cristal de cloreto de sódio intacto também foi medido. Demais padrões contribuíram na determinação do valor instrumental H.

Devido ao pastilhador ser composto de aço, é possível que pequenas quantidades de ferro tenham contaminado as amostras de sal. De maneira geral, a possibilidade de contaminação por ferro nos pastilhadores já havia sido constatada ser desprezível para amostras orgânicas em testes anteriores no Laboratório de Implantação Iônica. Todavia, a presença de concentrações variadas de ferro em todas as amostras de sal medidas levantou suspeita de que no caso dos sais a preparação das amostras deveria ser mais cautelosa. Portanto, pastilhas adicionais foram preparadas com uma folha Kapton isolando o sal do pastilhador.



## 3.2 Calibração

### 3.2.1 Calibração em Energia

Cada linha de raio X corresponde a um pico no espectro obtido através do detector Si(Li). O pico fica centrado em um canal do espectro cuja posição é uma função linear da energia dos raios X. A partir das energias tabeladas dos raios X característicos de cada elemento [18], é possível obter a relação entre o número do canal e seu equivalente energia, uma vez que se conheça os elementos presentes no espectro PIXE analisado. Assim, a função que leva o número de um canal para a sua energia correspondente pode ser obtida através de um ajuste linear relacionando a posição dos picos nos canais do espectro com sua correspondente energia tabelada.

### 3.2.2 Padronização

A intensidade  $Y(Z)$  medida dos raios X característicos de um elemento com número atômico  $Z$  é dada pela equação (3.1)

$$Y(Z) = \Omega f_Q Q \epsilon_Z^i t_Z C_Z Y_1(Z) \quad (3.1)$$

onde  $Y_1(Z)$  é definido como a intensidade teórica dos raios X por estereorradiano por unidade de carga do próton e por unidade de concentração, que é calculada da base de dados e que depende da matriz que compõe a amostra, devendo ser conhecida a priori.  $Q$  é a carga acumulada do feixe de partículas, medida experimentalmente, e  $f_Q$  é o fator que converte essa carga para o valor total que incide sobre a amostra. Se a carga medida é igual ao valor da carga incidente sobre a amostra, então  $f_Q = 1$ .  $\Omega$  é o ângulo sólido compreendido entre a região irradiada pelo feixe na amostra e o detector.  $\epsilon_Z^i$  é a eficiência intrínseca do detector para o elemento de número  $Z$ ;  $t_Z$  é a transmissão através de qualquer absorvente entreposto entre a amostra e o detector; e  $C_Z$  é a concentração deste elemento.

Se o fator  $f_Q$  e o ângulo sólido  $\Omega$  forem combinados em uma única *constante instrumental*  $H$ , então

$$Y(Z) = H Q \epsilon_Z^i t_Z C_Z Y_1(Z) \quad (3.2)$$

A constante instrumental  $H$  é um fator da padronização que é utilizado para converter as áreas dos picos no espectro na informação da correspondente concentração elementar. Inicialmente, como  $f_Q = 1$ , o fator  $H$  equivale ao ângulo sólido  $\Omega$  em sistemas bem caracterizados, sendo um valor constante para todos os elementos. Entretanto, na prática este valor pode variar com o número  $Z$  devido a imprecisões na descrição do detector e no banco de dados utilizado [19][20].

Os fatores  $H$  de diferentes elementos utilizados neste trabalho foram aproveitados de uma padronização anterior realizada a partir da análise de alvos finos padrões da

MicroMatter, além de alvos grossos padronizados, e parcialmente atualizada com novos padrões de elementos de Z pequeno. Em particular, para os elementos cujos raios X característicos possuem energias pequenas, como é o caso do sódio e do cloro, foram utilizados alvos de KCl, LiCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaBr, NaCl (cristal), NaCl (amostra com pureza de 99,0%, moída e pastilhada), e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para o caso destes raios X de energia entre 1 keV e 3 keV, o fator H sofre grande variação, dependendo do tipo de amostra analisada, cujas diferentes matrizes podem exercer efeitos distintos sobre os raios X. Isso se reflete diretamente na concentração resultante da análise. Por conta disso, o fator H calculado para os elementos Na e Cl e utilizado nas análises foi baseado apenas no alvo de NaCl com pureza de 99,0%, pois este é o que melhor representa a matriz das pastilhas analisadas, e seus efeitos respectivos. As incertezas com relação ao valor do fator H levam em conta, no entanto, os valores obtidos com os demais alvos.

Os fatores H obtidos para linhas K e L utilizados neste experimento estão exibidos na Figura 10.

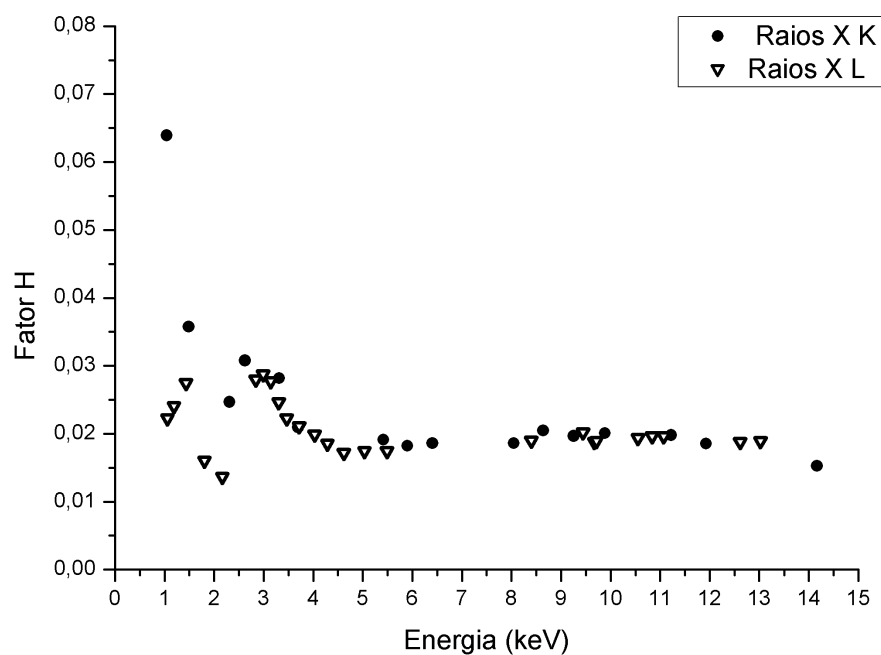


Figura 10: Valores H da padronização para o detector de Si(Li) realizada com alvos finos e grossos e usados para analisar os alvos de sal pastilhado. Os círculos preenchidos representam linhas K, enquanto que os triângulos invertidos são de linhas L.

É interessante notar que este método utilizado para obter a constante instrumental H também pode ser aplicado para calcular a eficiência intrínseca de detectores utilizados nas análises PIXE, desde que se tenha conhecimento do ângulo sólido compreendido

entre o ponto do feixe sobre o alvo e o cristal do detector, e utilizando alvos padrões adequados[21].

### 3.3 Obtenção das Concentrações Elementares

A determinação das áreas dos picos de raios X do espectro PIXE, e sua correlação com a concentração de um certo elemento, forma a base da análise quantitativa no PIXE. Atualmente existem vários softwares capazes de calcular as áreas dos picos de raio X (fornecendo suas intensidades), além das respectivas concentrações elementares[22].

A obtenção das intensidades dos raios X no espectro PIXE é o primeiro passo no processo de quantificação. Em geral, os programas são baseados em métodos de ajuste por mínimos quadrados de um espectro modelo sobre o espectro obtido experimentalmente. Diferenças entre os softwares de análise ocorrem principalmente no tratamento dado à radiação de fundo e ao formato dos picos.

Seja qual for o software escolhido para a análise PIXE, deve-se estar atento à base de dados utilizada pelo programa, além do método para a modelagem da forma do pico e do tratamento para a radiação de fundo. Dentre os programas que permitem fazer a análise quantitativa dos mais variados espectros PIXE se destaca o GUPIX, que atualmente é, provavelmente, o software mais utilizado em análises PIXE. O programa GUPIX leva em conta um banco de dados bastante grande que inclui todas as quantidades físicas relevantes, assim como os processos e efeitos físicos envolvidos nesta técnica (como efeitos de matrizes e contribuições de fluorescência secundária)[23].

### 3.4 Limites de Detecção

O limite de detecção do sistema leva em conta o próprio sistema de detecção e o alvo analisado, e é diferente para cada elemento. Os valores são calculados a partir de três desvios-padrão da área de fundo na região do pico de raio X em questão.

A Figura 11 mostra, para exemplificar, os limites de detecção em função do número atômico calculados para o sal rosa da marca Smart. Os valores obtidos representam a média aritmética dos limites de detecção obtidos em oito medidas distintas. O comportamento parabólico do limite de detecção observado neste gráfico se repete nos demais sais analisados.

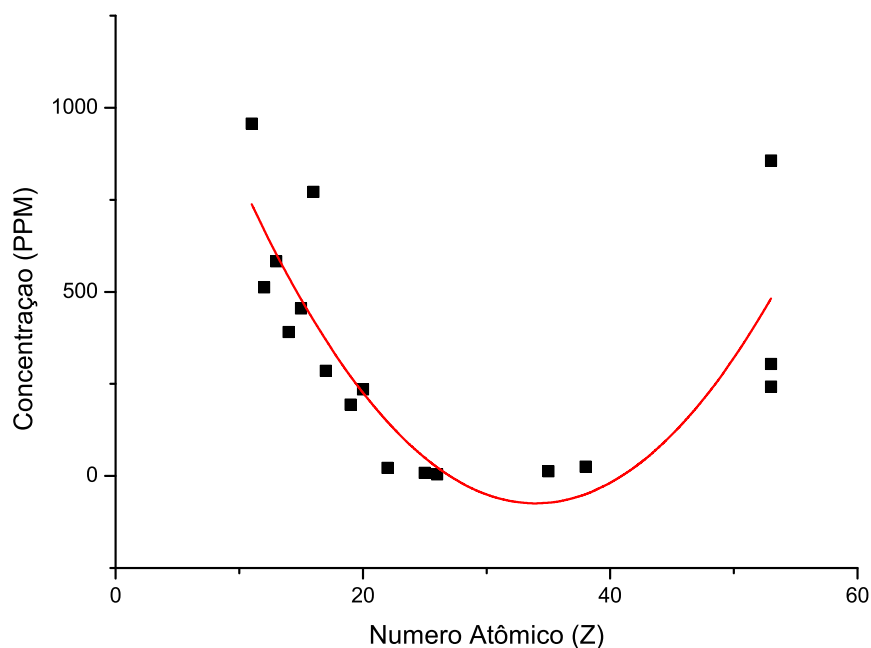


Figura 11: Limites de detecção em função do número atômico em um sal rosa.

### 3.5 Precisão e Acurácia do PIXE

Vários fatores possuem influência sobre a acurácia dos resultados da análise, incluindo a preparação das amostras (e a consequente homogeneidade e suavidade da superfície); a natureza e a homogeneidade dos alvos padrões utilizados; a geometria compreendida pelo feixe, a amostra e o detector; a medida da carga; a eficiência e a função resposta do detector; além do ajuste do espectro, das correções de efeitos de matriz e do banco de dados.

Finalmente, vale destacar que a precisão ou reprodutibilidade das medidas realizadas pelo PIXE estão sujeitas aos seguintes fatores: energia do feixe, posição da amostra no ladder, integração da corrente, a eficiência e o ângulo sólido do detector. Portanto, a estabilidade desses parâmetros deve ser sempre monitorada para garantir o mínimo de variabilidade nas medidas.

### 3.6 Instrumentação

A técnica PIXE requer o uso de partículas aceleradas. Na maioria dos trabalhos realizados com PIXE são utilizados feixes de prótons com até 3 MeV de energia, forne-

cidos por pequenos aceleradores eletrostáticos, embora pequenos aceleradores ciclotrons também já tenham sido empregados.

No presente trabalho foi utilizado o acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em Porto Alegre. Esse acelerador eletrostático possui uma tensão terminal de 3 MV positivos. Rotineiramente, prótons são obtidos a partir de uma fonte iônica tipo *SNICS* (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*), onde hidreto de titânio é irradiado por átomos de césio, que separam o hidrogênio do titânio. Nesse processo, íons  $H^-$  são produzidos e extraídos por um potencial da ordem de 30 kV. Esses íons são injetados no acelerador, cujo terminal é ajustado em aproximadamente 1 MV. Os íons são acelerados até o terminal, onde perdem seus elétrons em um stripper gasoso de  $N_2$ , tornando-se um íons positivos de hidrogênio  $H^+$ . Esses íons são, então, repelidos pelo terminal positivo, atingindo uma energia final de 2 MeV. Após, os íons são direcionados para a câmara de reações PIXE, que é mantida em vácuo da ordem de  $10^{-6}$  milibar por meio de uma bomba turbo-molecular. Além do PIXE, o feixe de partículas aceleradas pelo Tandetron pode ser direcionado para outras aplicações, como o microfeixe, implantação iônica, NRA (Nuclear Reaction Analysis), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), e ToF (Time of Flight).

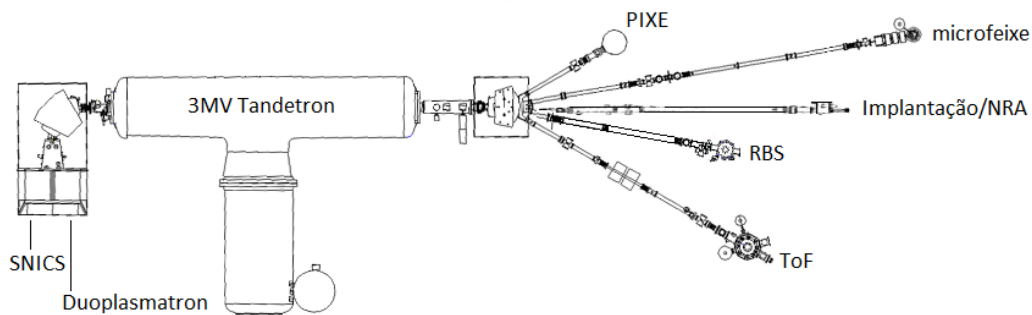


Figura 12: Ilustração esquemática do acelerador Tandetron utilizado no LII da UFRGS, mostrando as diferentes linhas de feixe disponíveis.

Quando o PIXE é utilizado para a análise de alvos grossos, o fato do feixe de prótons ser parado pela amostra acarreta em um considerável aumento na radiação de fundo no caso destas amostras serem isolantes. A amostra fica carregada pelo feixe de prótons, e a descarga provoca a aceleração de elétrons, produzindo um intenso fundo de bremsstrahlung, reduzindo a sensibilidade da medida. Uma possível medida para neutralizar o acúmulo de carga é aumentar a pressão no interior da câmara de reações[24]. Uma outra maneira proposta para lidar com este problema é instalando um filamento em alta temperatura a uma distância pequena do alvo[25], sendo este o método utilizado no presente trabalho.

Internamente, a câmara de reações possui um filamento de tungstênio operando a 4,5 V, localizado próximo ao suporte de alvos. Este filamento emite elétrons sobre as amostras isolantes, através do efeito termoiônico, sendo um aparato eficiente para a diminuição da radiação de fundo gerada por elétrons secundários acelerados a altos potenciais[26]. As amostras a serem estudadas são carregadas em um suporte para 10 alvos. Este suporte, também chamado de Ladder, é montado em uma pré-câmara, que é conectada à câmara de reações. Esse sistema permite o carregamento das amostras sem quebra do vácuo dentro da câmara principal.

O detector utilizado nas medidas é de silício dopado com lítio, Si(Li). O raio X incidente interage com o detector preponderantemente através do efeito fotoelétrico, onde o fóton é absorvido dando origem a um elétron. Os elétrons produzidos nesse processo são coletados, dando origem a um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à energia do fóton de raio X incidente. Esse pulso é pré-amplificado, sendo posteriormente processado por um amplificador, que o confere uma forma aproximadamente gaussiana. No computador, esse pulso é digitalizado, sendo que sua posição no espectro (ou seja, no canal do histograma de energias) depende da sua amplitude, que por sua vez, depende da energia da radiação incidente. Com os instrumentos utilizados na realização deste trabalho, foi possível observar raios X no intervalo de energia entre 1 keV e 17 keV.

## 4 Medidas das Amostras e Resultados

Os alvos foram submetidos ao feixe de próton de 2 MeV oriundos do acelerador Tandetron no Laboratório de Implantação Iônica. Um *funny filter* de Mylar com 350  $\mu\text{m}$  de espessura, e com um furo central compreendendo 1,2345% da área do detector foi usado para absorver parte dos raios X emitidos, para reduzir a contribuição do bremsstrahlung em energias menores que 4 keV, mas permitindo que parte dos raios X nesta região de baixa energia não sejam atenuados, a fim de quantificar os elementos com número atômico pequeno. O diâmetro do ponto submetido ao feixe é de 2 mm, e o tempo de cada medida é de 30 minutos, tipicamente, a uma corrente de 0,4 nA.

### 4.1 Espectros Obtidos por Sal Analisado

#### 4.1.1 Sal Refinado Cisne

Um exemplo de um espectro PIXE obtido é dado na Figura 13, que corresponde ao espectro medido de uma pastilha de sal refinado. Os picos correspondendo a energia de raio X característica de cada elemento foram indicados, assim como os picos de pile-up, e um pico de escape com energia  $< 1$  keV. No caso dos elementos Cl, Fe, e Br, duas linhas são visíveis, sendo a de menor energia correspondendo a uma transição  $K_{\alpha}$ , e a de maior energia a uma transição  $K_{\beta}$ .

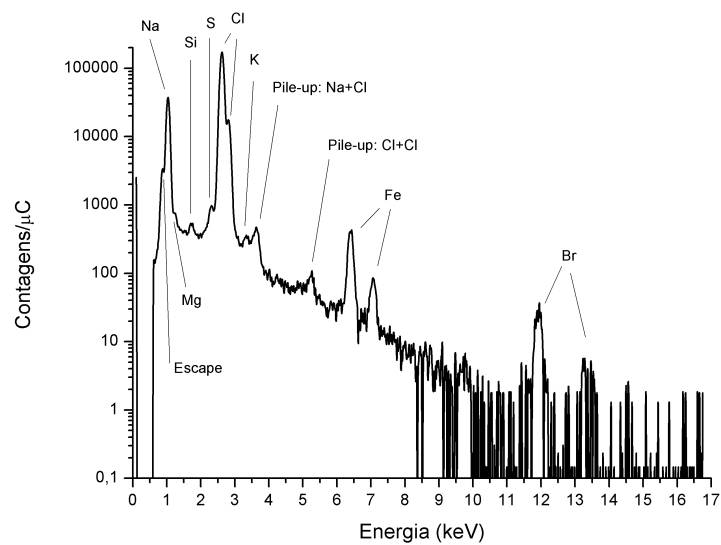


Figura 13: Espectro PIXE de uma amostra de sal refinado da marca Cisne, com os picos dos elementos detectados indicados. O espectro possui um pico de escape devido a interação dos raios X característicos do elemento Cl com o detector de Si. Dois picos de pile-up distorcem o espectro, produzidos pelos dois elementos com maior concentração: Na e Cl.

Inicialmente, nove medidas com tempo de 2000 s cada foram realizadas com pastilhas do Sal Cisne. Entre cada medida, a posição do feixe na pastilha era trocada, ou a pastilha era substituída por outra feita com o mesmo sal. A Figura 14 mostra a sobreposição de todas estas nove medidas, o que permite observar as variações nas alturas dos picos de cada elemento, e suas respectivas concentrações. Estes espectros foram normalizados com relação à carga total incidente.



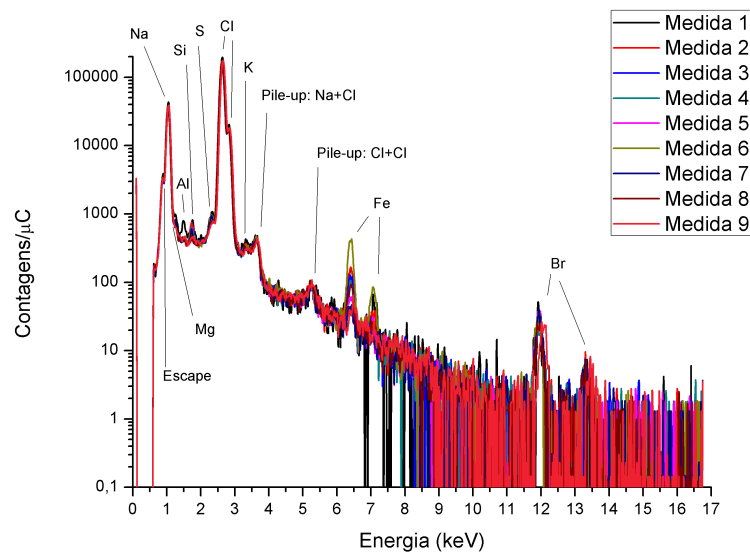


Figura 14: Espectros PIXE sobrepostos de amostras de sal refinado da marca Cisne, com os picos dos elementos detectados indicados.

Estes espectros podem ser combinados em um único *espectro médio* do sal em questão, através do cálculo da média aritmética das contagens nos espectros obtidos, normalizados pela carga incidente na amostra. Desta forma, a altura de cada canal no espectro médio é a média das contagens normalizadas daquele canal sobre as várias medidas efetuadas com o sal em questão. O espectro médio resultante possui um fundo menos ruidoso e permite observar mais claramente as características do sal. A Figura 15 mostra o espectro médio obtido para o sal refinado da marca Cisne.

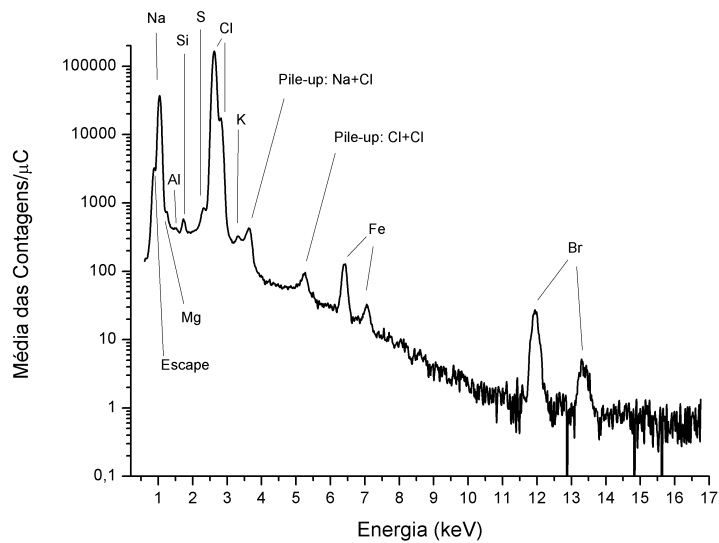


Figura 15: Espectro médio PIXE do sal refinado da marca Cisne, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde a média aritmética de nove medidas.

A observação dos picos de ferro nos espectros levantou a hipótese de que o uso do pastilhador de aço pudesse estar contaminando as amostras. Para testá-la, uma nova pastilha de sal foi produzida pelo mesmo processo que as anteriores, mas desta vez utilizando uma fita Kapton para separar a superfície da pastilha e o pastilhador. Os espectros obtidos de cinco medidas realizadas em pontos distintos nesta pastilha podem ser vistos na Figura 16. Desta vez, o tempo de cada medida foi de apenas 600 s, visto que o objetivo destas cinco medidas era apenas quantificar o ferro presente, e não os demais elementos traço como o bromo, que requerem maior tempo para que o pico tome forma no espectro.

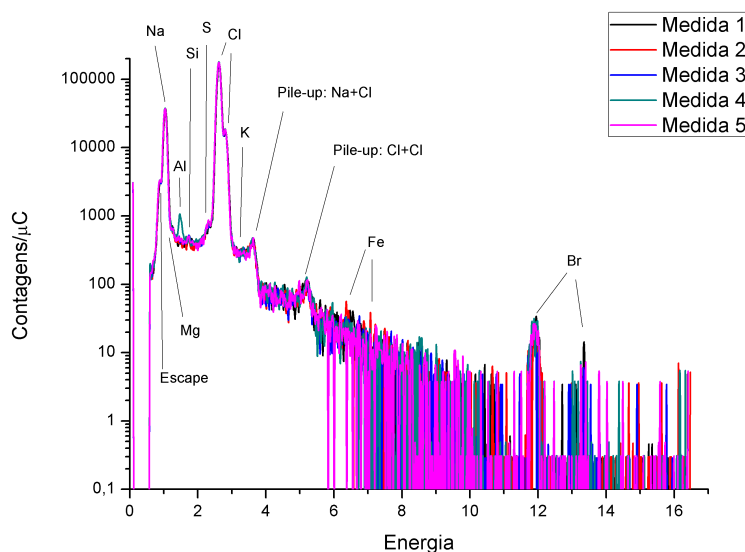


Figura 16: Espectros PIXE sobrepostos de medidas realizadas em diferentes pontos de uma mesma pastilha de sal refinado da marca Cisne, pastilhada com uma fita Kapton para impedir a contaminação de ferro pelo pastilhador. Os picos dos elementos detectados estão indicados.

É possível observar que os picos de ferro praticamente desaparecem, com os picos dos demais elementos se mantendo aproximadamente inalterados. Em uma das medidas é possível observar um pico bem pronunciado de alumínio. Como esta medida foi realizada em um ponto muito próximo da extremidade da pastilha de sal, não corresponde a uma característica do sal em si, mas a uma emissão de raio X do próprio ladder (que é composto de alumínio) induzida ou por um fóton emitido pelo sal, ou por um próton do feixe.

A diferença fica ainda mais clara quando a média das medidas obtidas com o sal exposto ao pastilhador é comparado com a média das medidas obtidas com o sal separado pela fita Kapton durante o pastilhamento, conforme mostra a Figura 17. Neste gráfico, o espectro médio das medidas de pastilhas expostas corresponde a média aritmética de nove medidas realizadas em pontos diferentes da mesma pastilha ou em pastilhas distintas, todas produzidas em contato direto com o pastilhador. O espectro médio das medidas da pastilha não exposta corresponde a média aritmética de cinco medidas realizadas em pontos diferentes da mesma pastilha confeccionada com uma fita Kapton para separar o sal do pastilhador. A principal diferença entre as duas médias aparece no pico do ferro, que é muito mais intenso nas pastilhas que foram expostas ao pastilhador.

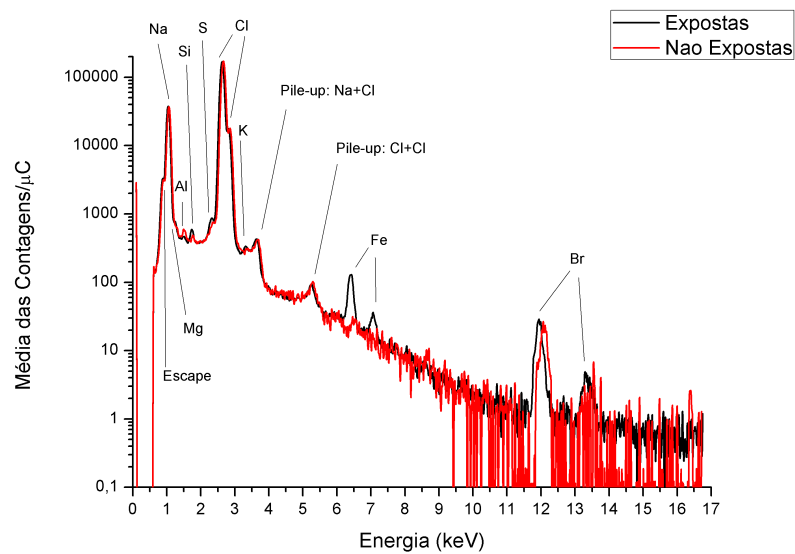


Figura 17: Espectros médios PIXE do sal refinado da marca Cisne, com os picos dos elementos detectados indicados. O espectro médio das medidas expostas corresponde a média aritmética de nove medidas, enquanto o das não expostas corresponde a média aritmética de cinco medidas. A principal diferença entre as duas médias aparece no pico do ferro.

#### 4.1.2 Sal de Churrasco Cisne

Além do sal refinado, também existe o sal de churrasco da marca Cisne, que possui grãos mais grossos, e uma composição de elementos traços diferente que a versão refinada, como mostra o espectro médio na Figura 18.

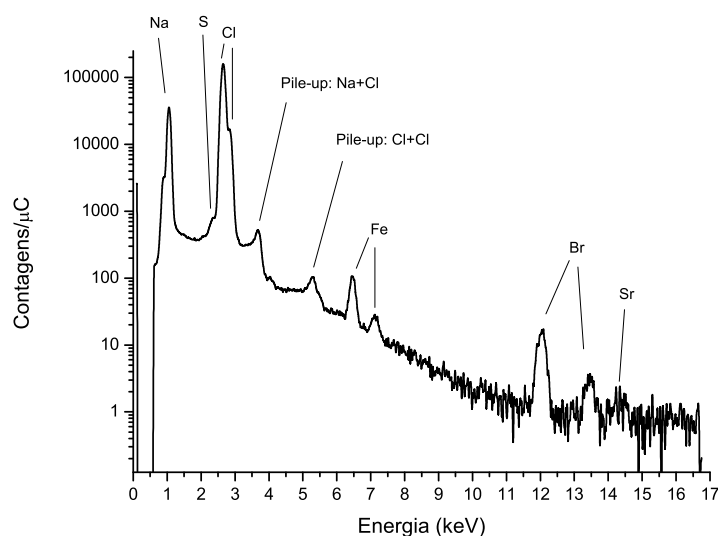


Figura 18: Espectro médio PIXE do sal de churrasco da marca Cisne, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde a média aritmética de seis medidas.

Em comparação com o da variedade refinada, vemos que no espectro do sal de churrasco Cisne há o desaparecimento dos picos Mg, Si, K. Por outro lado, se observa o surgimento de picos de Ca, e de Sr. A propósito, o pequeno pico de Ca visto no espectro da Figura 18 corresponde a uma transição  $K_{\beta}$ . O pico da transição  $K_{\alpha}$  (cuja energia tabelada é de 3,69 keV) está obscurecido pelo pico de pile-up do cloro com o sódio. Quando um fóton de raio X característico do Na (energia de 1,04 keV) e outro do Cl (energia de 2,62 keV) se encontram no detector em um intervalo menor do que a da capacidade de resolução do sistema (que em geral são altos, podendo chegar a dezenas de microsegundos), há uma sobreposição dos pulsos gerados no detector, criando uma distorção no espectro, com um pico de pile-up aparecendo com energia de 3,66 keV, muito próximo da transição  $K_{\alpha}$  do Ca, o que impossibilita separar a contribuição do pile-up da contribuição dos raios X do Ca. portanto, para determinar a presença do elemento Ca nos sais, é necessário observar se há ou não um pico da transição  $K_{\beta}$ .

### 4.1.3 Sal de Churrasco Pirata

Um outro sal de churrasco analisado foi o da marca Pirata. Este sal possui cor levemente mais acinzentada que o da marca Cisne, e sua embalagem possui alto teor de umidade, o que está de acordo com o fato que o fabricante deste sal não informa sobre a adição de antiemectantes, como faz o da marca Cisne. O seu espectro também apresenta algumas diferenças com relação ao sal do concorrente, como mostra a Figura 19.

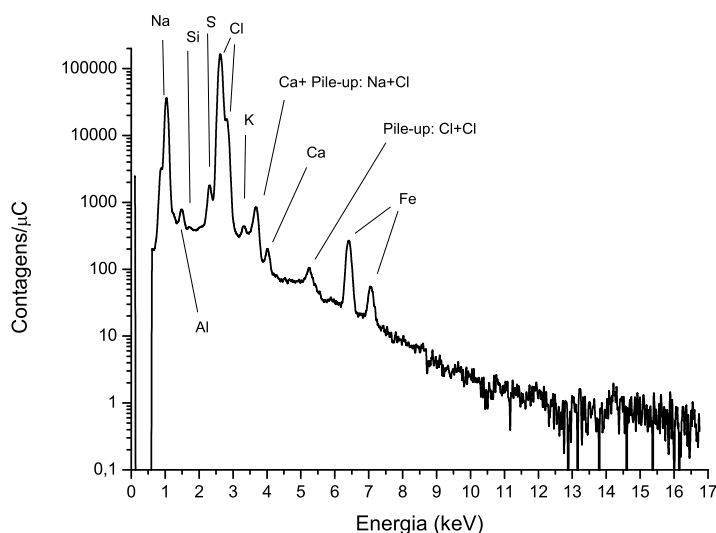


Figura 19: Espectro médio PIXE do sal de churrasco da marca Pirata, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde a média aritmética de sete medidas.

Neste espectro, há uma presença diminuta de picos de Mg e Si, mas os picos dos elementos S, K, e Ca estão mais intensos. Uma característica particular deste sal é a

ausência de um pico de Br - todos os demais sais apresentam claramente este elemento.

#### 4.1.4 Sal Refinado Diana

Um segundo sal do tipo refinado, da marca Diana, também foi analisado. O espectro PIXE obtido pode ser visto na Figura 20. Neste sal apenas uma medida foi realizada, pois constatou-se que o espectro era demasiado parecido com o do sal refinado Cisne.

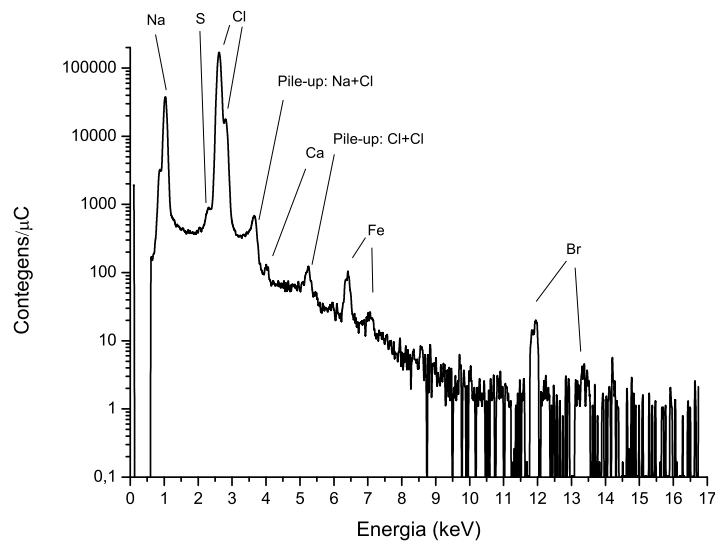


Figura 20: Espectro PIXE do sal refinado da marca Diana, com os picos dos elementos detectados indicados.

#### 4.1.5 Sal Marinho Salazir

Um terceiro tipo de sal analisado é o que os fabricantes chamam de *Sal Marinho*. Este sal de cor clara costuma ter grãos grossos, sem passar por uma etapa de refinamento. O sal marinho da marca Salazir passa por um processo de moagem, para ficar com grãos finos. Uma medida com este sal foi realizada, e o espectro obtido pode ser visto na Figura 21.

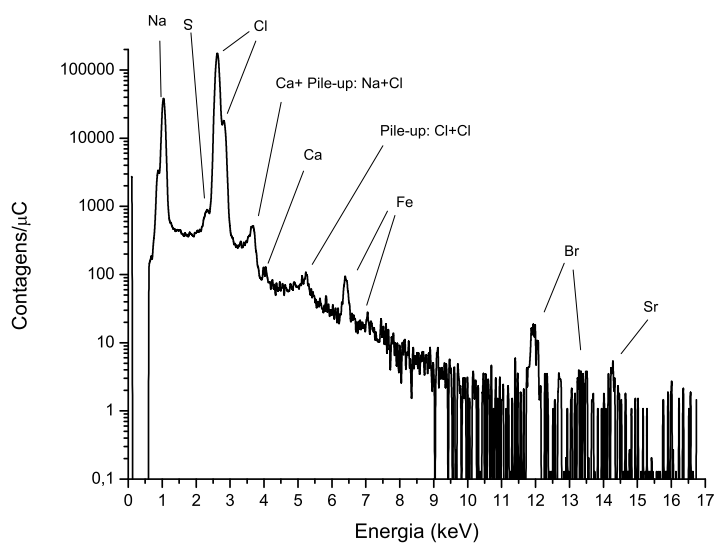


Figura 21: Espectro PIXE do sal marinho da marca Salazir, com os picos dos elementos detectados indicados.

A semelhança deste espectro com os dos sais refinados mostra que não há diferença significativa na composição química destes sais, pelo menos com relação aos elementos detectáveis pela técnica PIXE.

Outros três sais marinhos foram analisados. São eles das marcas Maldon, Smart, e Kook. Estas duas últimas são também produtoras do sal rosa do Himalaia.

#### 4.1.6 Sal Marinho Maldon

Na Figura 22, está apresentado o espectro obtido de uma medida do sal marinho Maldon. Este sal colhido na Inglaterra possui grãos achatados e translúcidos. O espectro PIXE possui picos mais intensos nos elementos Mg, S, K, Ca, e Fe que os demais sais marinhos analisados.

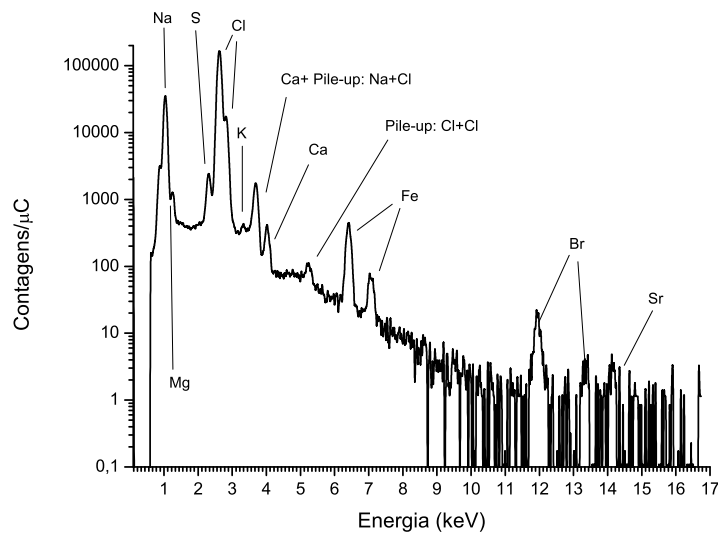


Figura 22: Espectro PIXE do sal marinho da marca Maldon, com os picos dos elementos detectados indicados.

#### 4.1.7 Sal Marinho Kook

O sal marinho Kook não possui tantos elementos traço quando o Maldon, como mostra a Figura 23, tendo um espectro mais semelhante aos sais refinados.

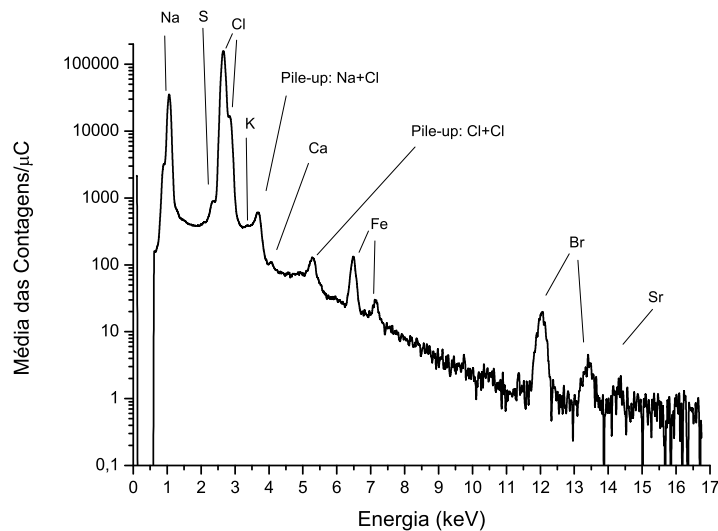


Figura 23: Espectro médio PIXE do sal marinho da marca Kook, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de seis medidas.



### 4.1.8 Sal Marinho Smart

Por fim, o quarto sal marinho analisado foi o da marca Smart. Este sal marinho possui picos mais pronunciados que os da marca Kook e Salazir, como mostra a Figura 24.

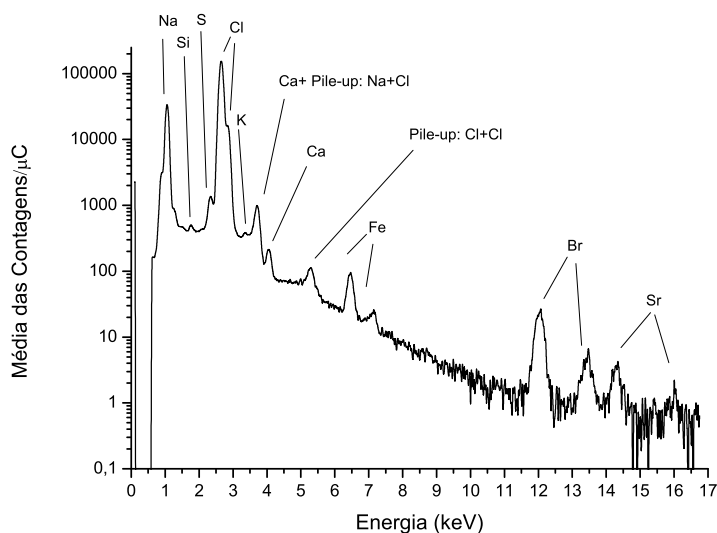


Figura 24: Espectro médio PIXE do sal marinho da marca Smart, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de seis medidas.

As imagens dos espectros até aqui mostram que os sais são, em geral, similares uns aos outros em sua composição, não importando se recebem o nome de "refinado", "marinho" ou "de churrasco". As diferenças, no entanto, se tornam mais aparentes quando se observam os sais rosa do Himalaia.

### 4.1.9 Sal Rosa Foco Alternativo

A Figura 25 mostra o espectro médio de um sal rosa do himalaia, da marca Foco Alternativo. Este espectro possui diversos picos, com os mesmos elementos traço dos sais anteriores aparecendo com uma intensidade maior, e dois novos elementos aparecendo: titânio e manganês. As linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do Ti estão visíveis neste espectro, e um pequeno pico com energia da transição  $K_{\alpha}$  do Mn aparece logo antes do par de picos do Fe. O pico  $K_{\beta}$  (que não seria mais intenso que o  $K_{\alpha}$ ) fica obstruído pela primeira linha do Fe.

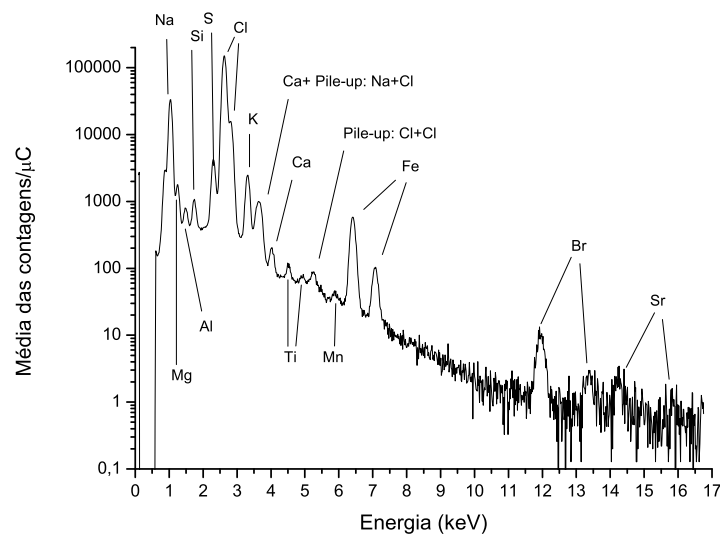


Figura 25: Espectro médio PIXE do sal rosa do Himalaia da marca Foco Alternativo, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de oito medidas.

#### 4.1.10 Sal Rosa Kook Moído

Outro sal rosa analisado foi o da marca Kook, na versão moída. A Figura 26 mostra o espectro médio deste sal, que também apresenta picos diversos com intensidades maiores que nos sais refinados, de churrasco, ou marinhos, mas não tão intensos quanto no Foco Alternativo. Os picos de Ti e Mn são quase imperceptíveis neste sal.

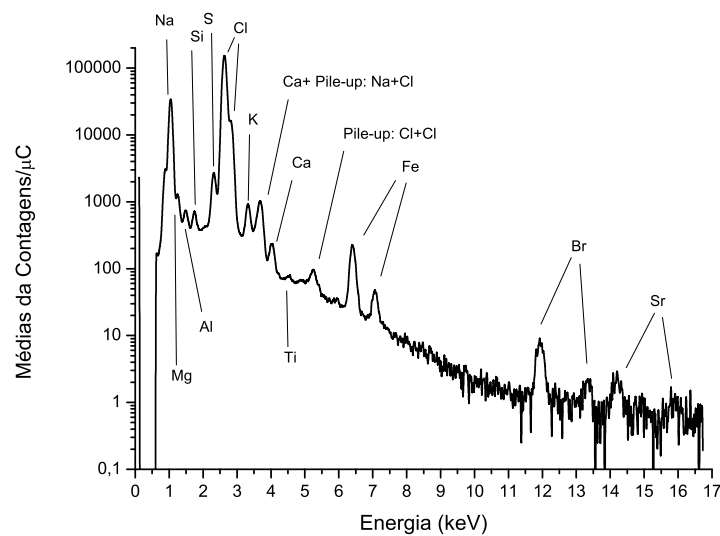


Figura 26: Espectro médio PIXE do sal rosa do Himalaia da marca Kook, moído, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de sete medidas.

#### 4.1.11 Sal Rosa Kook Grosso

O sal rosa da marca Kook também é encontrado nos mercados na sua forma não moída, com grãos mais grossos, cujas cores variam do transparente ao vermelho escuro ou marrom avermelhado. Esta versão também foi medida diversas vezes e o espectro médio resultante está exibido na Figura 27. Seu espectro é bastante similar ao do sal que da mesma marca que é distribuído já moído.

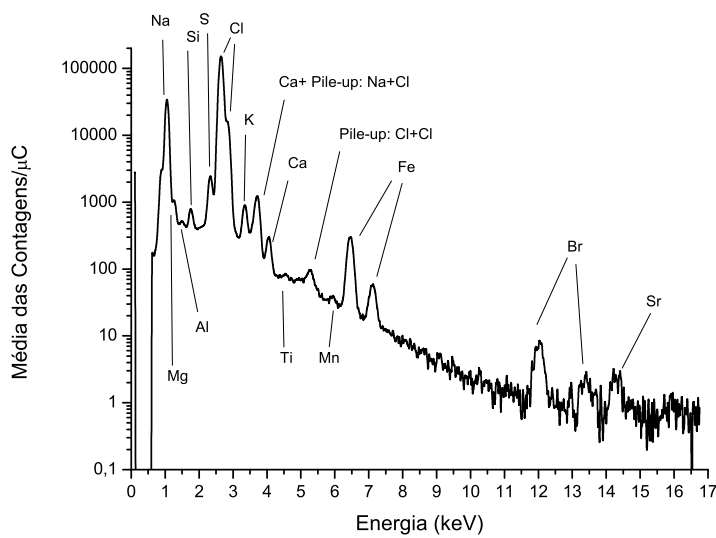


Figura 27: Espectro médio PIXE do sal rosa do Himalaia da marca Kook, na versão de grãos grossos, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de oito medidas.

#### 4.1.12 Sal Rosa Smart

Por fim, uma quarta marca de sal rosa foi analisada, a Smart. Este sal de grãos grossos foi medido oito vezes e o espectro médio resultante pode ser visto na Figura 28. A aparência deste espectro é muito similar ao dos sais Kook, estando presentes os mesmos elementos.

Os elementos Ti e Mn foram observados em todos os sais rosa, embora não apareçam em nenhum dos outros tipos de sais.

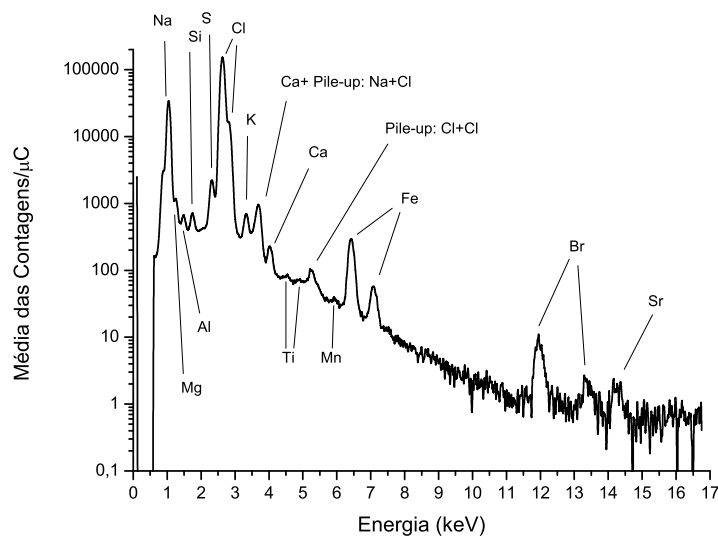


Figura 28: Espectro médio PIXE do sal rosa do Himalaia da marca Smart, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de oito medidas.

#### 4.1.13 Grãos Claros do Sal Kook

Os sais rosa da marca Kook e Smart possuem grãos grossos de coloração variando do transparente até marrom avermelhado. Como o produto disponibilizado possui grãos que não estão moídos, foi possível selecionar os grãos por cor e observar a diferença na composição elementar entre eles.

Os grãos mais claros dois sais foram separados dos grãos mais escuros e medidos separadamente. A Figura 29 mostra o espectro médio obtido dos grãos claros do sal da marca Kook.

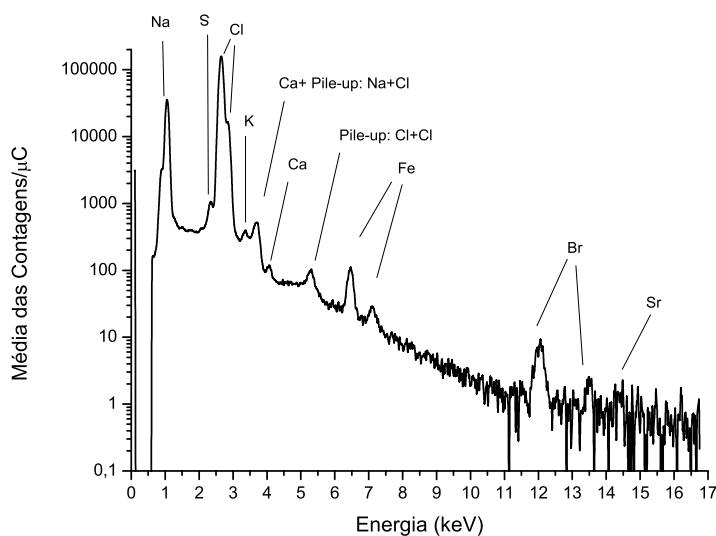


Figura 29: Espectro médio PIXE dos grãos claros do sal rosa do Himalaia da marca Kook, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de seis medidas.

Em comparação com o amostra do sal rosa medido sem haver a separação dos grãos, pode-se notar que os picos dos elementos traço são menos intensos no conjunto de grãos claros, o que indica que sua coloração se deve a uma menor concentração de impurezas.

#### 4.1.14 Grãos Avermelhados do Sal Kook

Por outro lado, as medidas dos grãos mais avermelhados produz espectros com picos muito mais intensos, como mostra a Figura 30. Neste espectro, pelo fato dos picos serem mais intensos, fica bastante evidente a presença dos elementos Ti, Mn, e Sr.

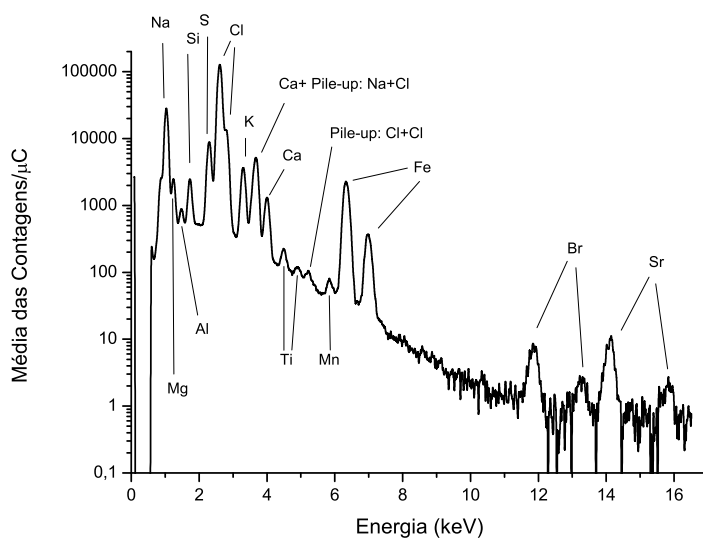


Figura 30: Espectro médio PIXE dos grãos avermelhados do sal rosa do Himalaia da marca Kook, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de sete medidas.

#### 4.1.15 Grãos Claros do Sal Smart

A mesma separação por cores foi realizada para o sal da marca Smart. A Figura 31 mostra espectro médio resultante das medidas realizadas com os grãos mais transparentes deste sal. Assim como no caso dos grãos claros do Sal Kook, o espectro apresenta picos pouco intensos nos elementos traço, indicando que estes grãos se tratam de cristais mais puros de cloreto de sódio.

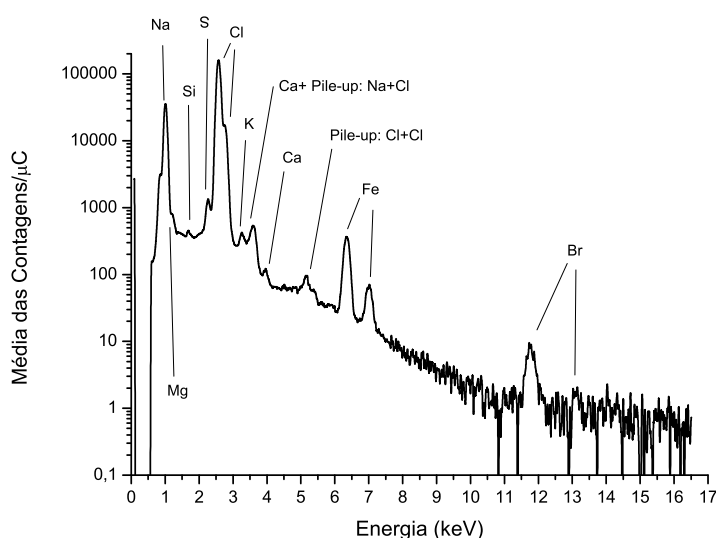


Figura 31: Espectro médio PIXE dos grãos claros do sal rosa do Himalaia da marca Smart, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de seis medidas.

### 4.1.16 Grãos Avermelhados do Sal Smart

Por fim, a medida dos grãos avermelhados do sal Smart, assim como no sal Kook, resulta em espectros com picos mais intensos para os elementos traço, como mostra a Figura 32.

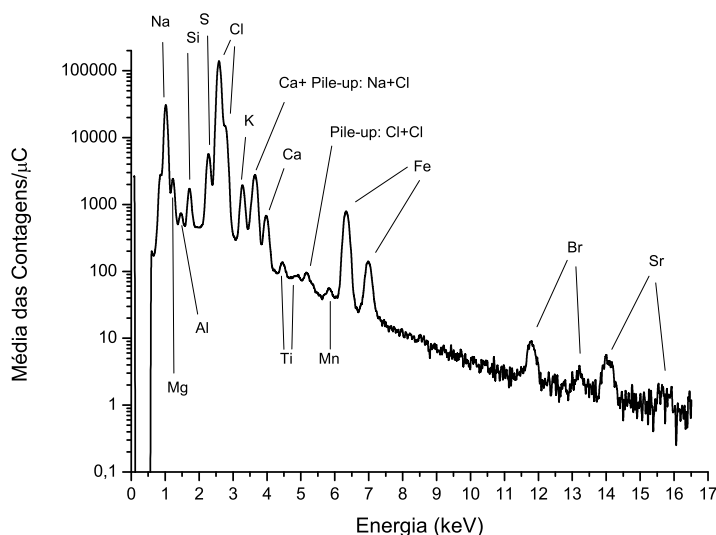


Figura 32: Espectro médio PIXE dos grãos avermelhados do sal rosa do Himalaia da marca Smart, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de nove medidas.

Novamente os grãos avermelhados um grau maior de impurezas, com destaque para os elementos Ti, Mn, e Sr, que não aparecem nos grãos claros destes sais.

## 4.2 Tabelas das Concentrações Elementares Obtidas

A análise dos espectros obtidos através do software GUPIX permitiu obter a concentração em partes por milhão (ppm) dos diferentes elementos observados nos espectros acima. Um ajuste para cada espectro medido foi realizado, e a média dos resultados obtidos estão apresentados nas tabelas abaixo. As concentrações de ferro apresentadas levam em conta apenas as medidas realizadas com as amostras que foram protegidas pela fita Kapton durante o pastilhamento.

A incerteza da medida foi tomada como o desvio padrão da média das concentrações obtidas, exceto para o Na e o Cl, que além do desvio padrão da média, levam em conta a incerteza nos seus respectivos valores H: 7% e 5%.

Tabela 1: Concentrações elementares medidas nos sais Cisne Refinado, Kook Marinho, e Smart em ppm.

	Cisne Refinado	Kook Marinho	Smart Marinho
Na	389142 ± 27524	382798 ± 27273	372145 ± 26249
Mg	763 ± 147	131 ± 74	1255 ± 217
Al	90 ± 38	150 ± 47	95 ± 51
Si	837 ± 131	56 ± 20	331 ± 242
S	454 ± 96	196 ± 86	2383 ± 248
Cl	608489 ± 31228	597779 ± 30418	600815 ± 30430
K	368 ± 56	127 ± 43	439 ± 70
Ca	ND	353 ± 59	2525 ± 200
Ti	ND	ND	ND
Mn	ND	ND	ND
Fe	ND	ND	ND
Br	177 ± 11	144 ± 7	189 ± 7
Sr	ND	20 ± 6	84 ± 10

Tabela 2: Concentrações elementares medidas nos sais Cisne Churrasco, Pirata, e nos Sais Rosa em ppm.

	Cisne Churrasco	Pirata	Sais Rosa
Na	385245 ± 27220	384596 ± 27035	366629 ± 25776
Mg	ND	214 ± 95	4484 ± 480
Al	147 ± 44	162 ± 58	1192 ± 293
Si	28 ± 9	125 ± 38	2142 ± 274
S	460 ± 32	2320 ± 439	6654 ± 603
Cl	600994 ± 30515	608424 ± 30550	581188 ± 29301
K	141 ± 36	723 ± 153	6272 ± 1189
Ca	306 ± 45	1122 ± 327	2965 ± 239
Ti	ND	ND	35 ± 8
Mn	ND	ND	7 ± 1
Fe	ND	13 ± 3	244 ± 19
Br	123 ± 7	5 ± 2	61 ± 2
Sr	8 ± 5	14 ± 5	28 ± 3

A Tabela 3 mostra os valores das concentrações elementares nos sais rosa, e em seus grãos de cores mais claras e mais avermelhados, com o sal rosa compreendendo valores intermediários entre os grãos de cada cor.



Tabela 3: Concentrações elementares em ppm nos Sais Rosa, e nos seus grãos separados por cor Clara e Vermelhada.

	Sais Rosa	Grãos Claros	Grãos Vermelhados
Na	366629 ± 25776	382220 ± 27163	315086 ± 22529
Mg	4484 ± 480	824 ± 285	13276 ± 933
Al	1192 ± 293	146 ± 44	1909 ± 196
Si	2142 ± 274	248 ± 103	8201 ± 618
S	6654 ± 603	1606 ± 296	16260 ± 1644
Cl	581188 ± 29301	597645 ± 30490	516290 ± 26653
K	6272 ± 1189	915 ± 158	19307 ± 2647
Ca	2965 ± 239	781 ± 206	14849 ± 2272
Ti	35 ± 8	ND	146 ± 28
Mn	7 ± 1	ND	26 ± 6
Fe	244 ± 19	15 ± 1	880 ± 185
Br	61 ± 2	58 ± 3	56 ± 2
Sr	28 ± 3	9 ± 3	137 ± 22

## 5 Discussão

Os resultados de concentração elementares determinados, além dos espectros obtidos, evidenciam as diferenças entre os sais analisados. A Figura 33 mostra o espectro médio dos sais rosas analisados, obtido através da média aritmética de 54 espectros, de todas as marcas de sal rosa medidas. Os picos aparecem identificados.

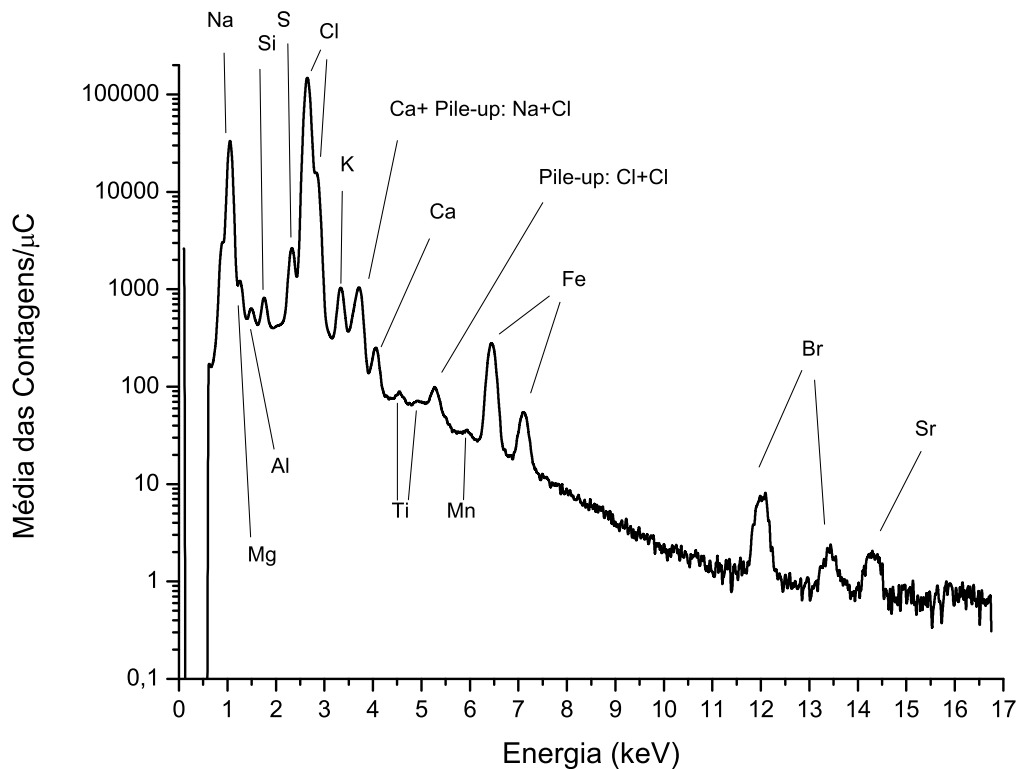


Figura 33: Espectro médio PIXE dos sais rosa do Himalaia, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de 54 medidas.

Este espectro médio dos sais rosa pode ser comparado com os dos demais tipos de sais através da sobreposição dos espectros, como mostra a Figura 34. Nesta imagem há sais do tipo marinho (Kook e Smart), refinado (Cisne), churrasco (Cisne e Pirata), além da média de todos os sais rosa analisados.

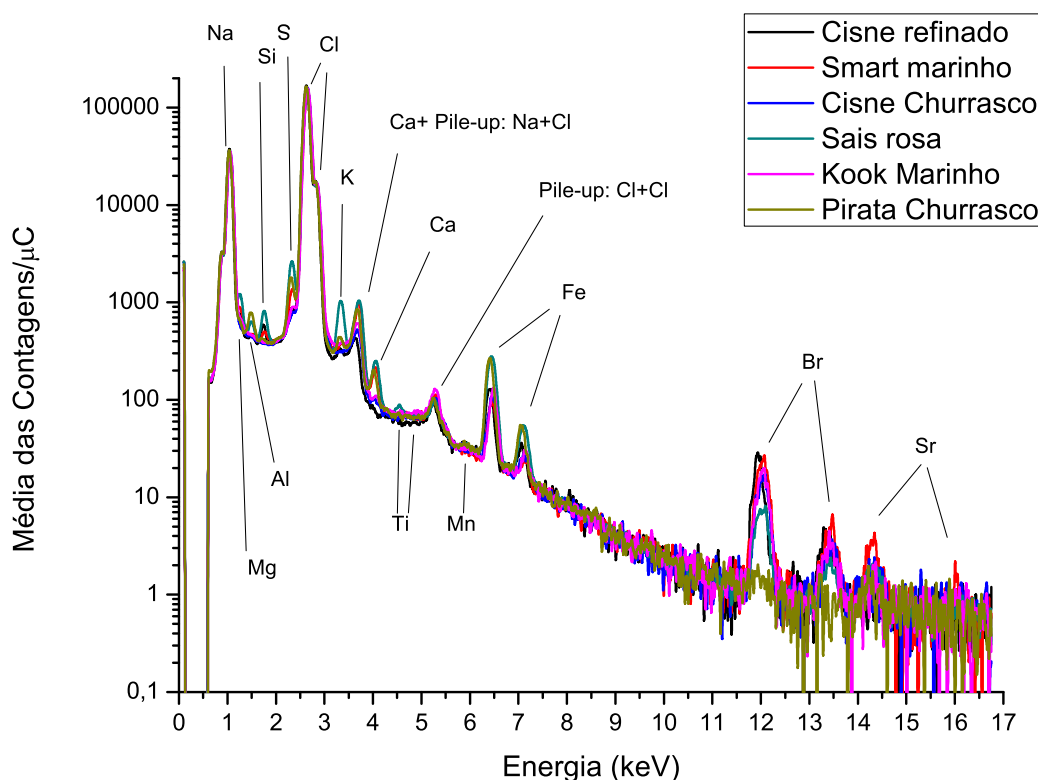


Figura 34: Sobreposição de espectros médios PIXE, com os picos dos elementos detectados indicados.

A Figura 35 também apresenta esta sobreposição de espectros, mas exibe apenas o intervalo de 0 a 8 keV, para tornar mais fácil a comparação entre os picos. Nesta imagem é possível perceber que a média dos sais rosa possui os picos mais intensos, exceto para os casos do Na e Cl, do pile-up do cloro, e do alumínio. De fato, os picos de Na e Cl dos sais rosas são levemente menos intensos que nos demais tipos de sal. Já no caso do sal de churrasco Pirata, o pico do alumínio deve sua maior intensidade a uma medida realizada no ladder pequeno, na qual houve a emissão de fótons de raios X característicos do alumínio pelo suporte de amostras, contribuindo para uma elevação artificial na intensidade deste pico no espectro médio.

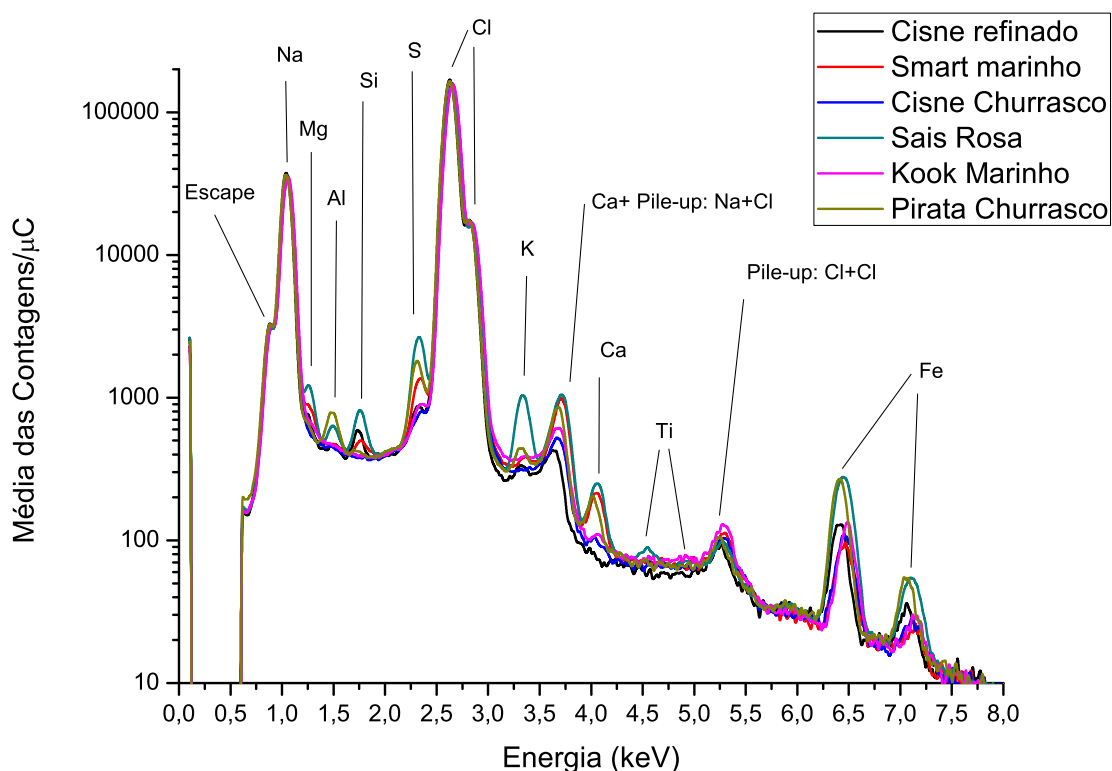


Figura 35: Sobreposição de espectros médios PIXE, no intervalo de 0 a 8 keV, com os picos dos elementos detectados indicados.

Por outro lado, no intervalo de energias de entre 8 keV e 17 keV, no qual apenas os picos de Br e Sr são visíveis, a relação observada entre as intensidades dos picos nos diferentes tipos de sais é a oposta. Com exceção do sal Pirata, que praticamente não apresenta estes elementos, os sais rosas possuem picos de Br e Sr menos intensos que os demais sais, como exhibe a Figura 36. Todas estas diferenças nas intensidades estão diretamente relacionadas com as diferentes concentrações dos elementos nos sais medidos.

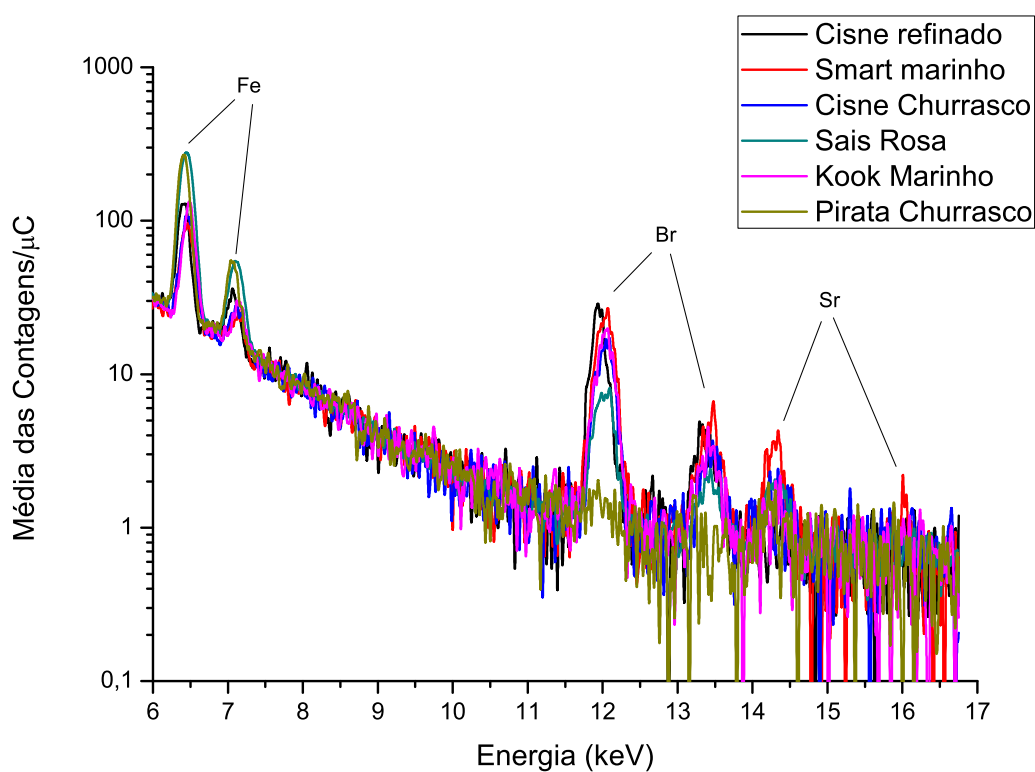


Figura 36: Sobreposição de espectros médios PIXE, no intervalo de 6 a 17 keV, com os picos dos elementos detectados indicados.

A Figura 37 mostra também uma sobreposição de espectros médios obtidos com os mesmos sais, porém com os sais tendo sido protegidos por uma camada de fita Kapton durante o pastilhamento. Isto resultou em picos de Fe muito menos intensos que aqueles obtidos anteriormente, exceto para o caso dos sais rosa. Demais elementos não sofreram alteração na intensidade.

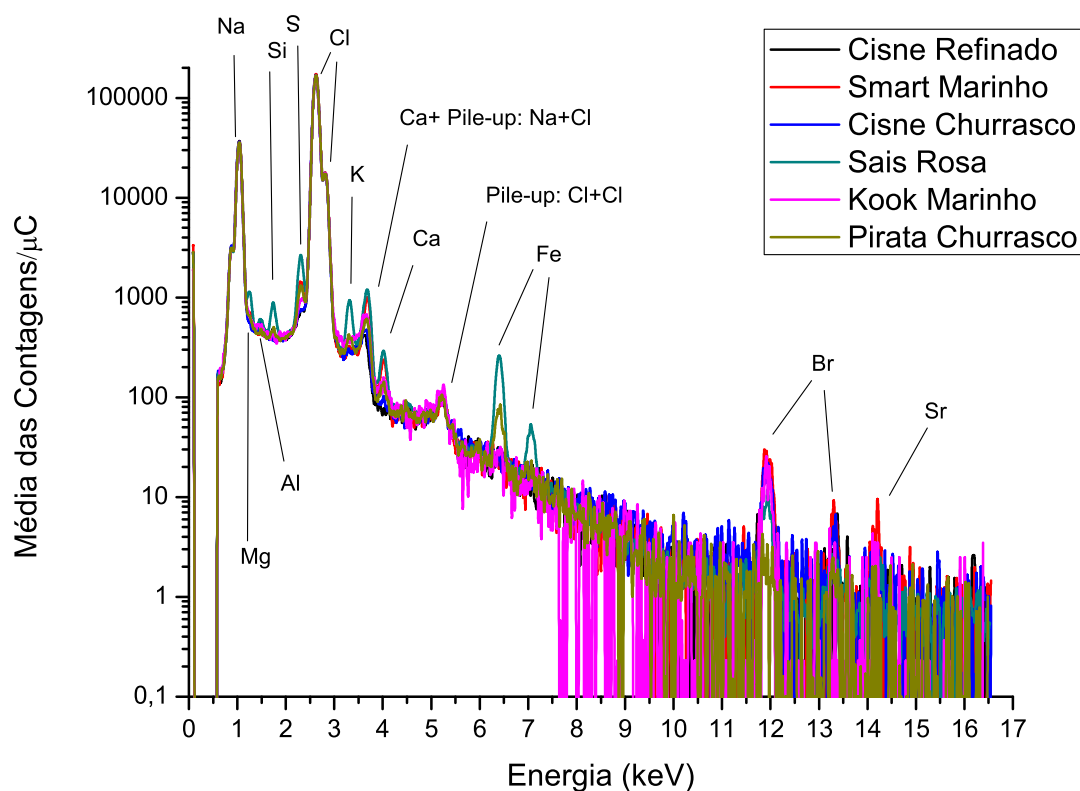


Figura 37: Sobreposição de espectros médios PIXE das amostras pastilhadas com filme Kaptan, com os picos dos elementos detectados indicados.

O uso do pastilhador desprotegido pode levar a contaminação por ferro da amostra a ser analisada. Além disso, o sal usado no pastilhador pode levar a rápida oxidação das superfícies em que houve contato. Esta oxidação em si pode ser de difícil remoção, o que aumenta a chance de contaminação das amostras. A comparação dos espectros obtidos com a amostra protegida com a fita Kaptan e os espectros obtidos sem nenhuma proteção mostram como essa diferença de preparação de amostras pode levar a contaminação ou não por ferro.

No total, 18 medidas com grãos avermelhados dos sais rosa foram realizadas. Os espectros obtidos foram combinados para formar o espectro médio dos grãos avermelhados, como mostra a Figura 38, na qual os picos aparecem identificados.

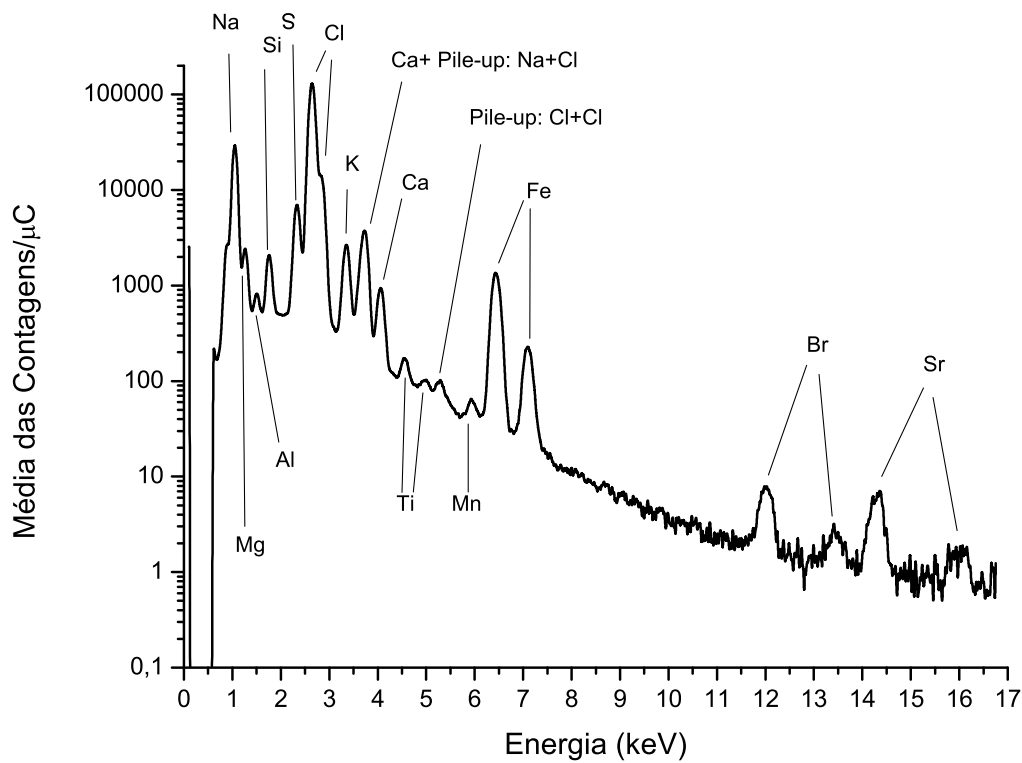


Figura 38: Espectro médio PIXE dos grãos avermelhados dos sais rosa do Himalaia, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de 18 medidas.

Da mesma maneira, 14 medidas com os grãos claros dos sais rosa foram medidos, e os espectros PIXE obtidos foram combinados para formar o espectro médio dos grãos claros, como mostra a Figura 39, na qual os picos aparecem identificados.

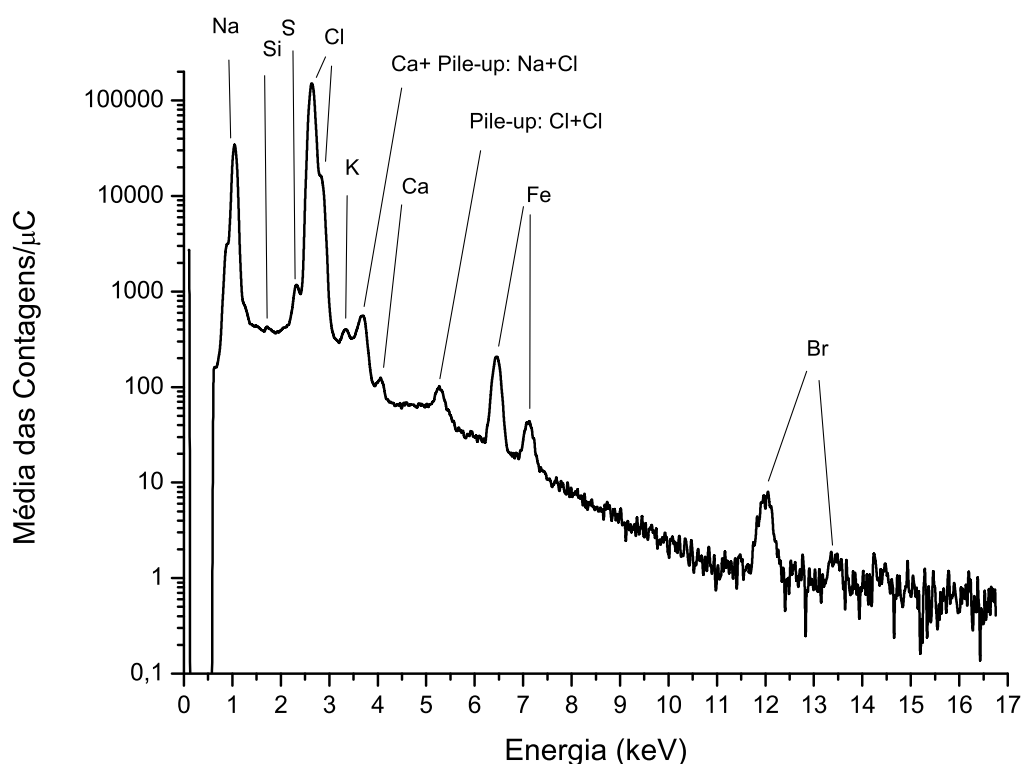


Figura 39: Espectro médio PIXE dos grãos claros dos sais rosa do Himalaia, com os picos dos elementos detectados indicados. Este espectro corresponde à média aritmética de 14 medidas.

Os espectros médios dos sais rosa, e dos seus grãos claros e avermelhados estão sobrepostos na Figura 40, onde é possível observar que os grãos avermelhados possuem picos mais intensos que os demais, com exceção para o Na, Cl, o pile-up do Cl, e Br, onde os picos possuem intensidades semelhantes. Os grãos claros possuem os picos menos intensos, e o espectro médio dos sais rosa se situa em uma posição intermediária entre os espectros médios das duas cores de grãos que foram analisadas. Os resultados qualitativos observados na Figura 40 estão de acordo com os resultados quantitativos obtidos, conforme a Tabela 3.

Deve-se levar em consideração que as concentrações dos elementos medidas nos sais adquiridos no mercado não necessariamente correspondem à concentração presente no sal encontrado diretamente na natureza, pois a extração, transporte, processos como o refinamento e envasamento podem levar a uma contaminação deste sal com elementos que altere as concentrações original.

Poderia-se argumentar que a presença de Ti e Mn nos sais rosa, elementos que não foram detectados nos demais sais, teria origem em algum tipo de processo empregado na extração do sal nas minas, ou posterior, ao invés de estarem naturalmente presentes no



sal. Esta hipótese, no entanto, não explicaria o motivo das diferenças nas concentrações dos elementos nos grãos de diferentes cores no mesmo sal.

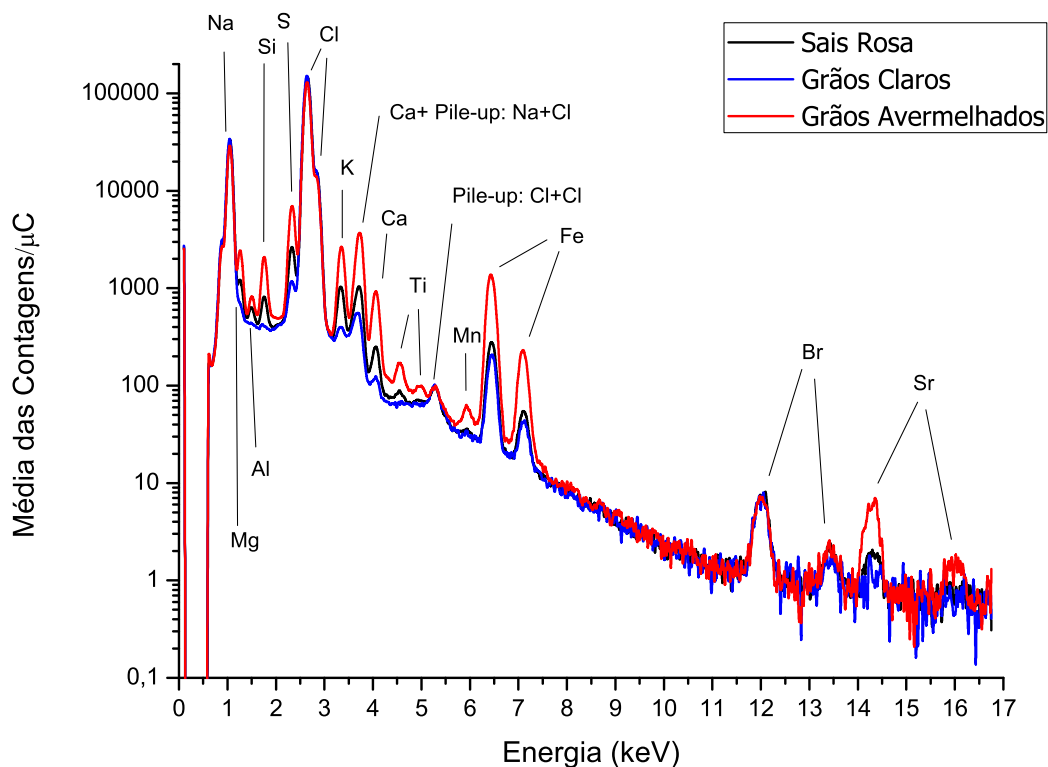


Figura 40: Espectros médios PIXE dos sais rosa e dos seus grãos claros e avermelhados, com os picos dos elementos detectados indicados.

As concentrações dos elementos Mn e Sr obtidas para os sais rosa são similares àquelas obtidas por Farrukh e colaboradores[27] em uma análise usando espectrometria por plasma acoplado indutivamente (ICP) de amostras de sais obtidas diretamente das minas de Khewra, sem passar por nenhum processo de purificação. As concentrações de Mn obtidas nas amostras de rochas coletadas variaram entre 3 e 9 ppm, enquanto que a média dos sais rosas analisados pelo PIXE resultou em uma concentração de 7 ppm para este elemento. Já para o Sr, as concentrações nas rochas variaram entre 34 e 62 ppm, não muito acima da média de 28 ppm obtida pela análise com o PIXE dos sais adquiridos em mercados no Brasil. Por outro lado, as concentrações de Al e Fe obtidas com o PIXE foram muito superiores àquelas obtidas pela análise do sal realizada com ICP. Elementos como Mg, S, K, Ca também foram encontrados em concentrações relativamente altas nas rochas analisadas. Outros metais como Cr e Cu também foram relatados como constituintes do sal analisado, embora em concentrações muito baixas. Esta técnica também foi utilizada por Drake[28] em uma análise de sais coletados em diversas partes do mundo. As concentrações

dos elementos Ca, K, Mg, Fe, Zn e Na foram medidas para o sal rosa do Himalaia, e sal grosso, havendo concordância apenas na ordem de grandeza com os resultados obtidos neste trabalho com PIXE.

Outro estudo, baseado nos depósitos de sais do Paquistão foi realizado por Sharif e colaboradores[29], que relatou ter obtido concentrações de Ca que são similares às obtidas com o PIXE. Por outro lado, as concentrações de Mg, S, e K ficaram consideravelmente abaixo, enquanto que os elementos traço medidos tinham todos concentrações menores que 1 ppm, inclusive o ferro.

A técnica PIXE foi utilizada por Muraio e colaboradores[30] para monitorar a qualidade do sal produzido em fazendas na Tailândia. Utilizando um acelerador síncrotron, as amostras foram medidas com uma corrente de 80 nA, muito superior aos 0,4 nA utilizadas neste trabalho. A preparação de amostra também foi diferente, com o sal sendo moído e uma pequena quantidade da amostra sendo depositada sobre um filme fino de polipropileno. As concentrações elementares obtidas com a análise PIXE destes sais da Tailândia apresentaram valores semelhantes aos obtidos por este trabalho.

Um elemento que se esperava encontrar nos sais era o Iodo, devido à lei que proíbe a venda de sal para consumo humano sem a adição de iodato de potássio. Todavia, em nenhuma medida foi possível observar picos de energia relacionados com as transições L deste elemento, que se situam na região entre 4 keV e 5 keV. Já os picos das transições K ficam na região entre 28 keV e 33 keV, muito acima das energias observadas durante as medidas. O limite de detecção para o iodo varia para cada espectro, sendo tipicamente superior a 200 ppm. Este limite de detecção, juntamente com o limite máximo atualmente estabelecido por lei de 75 ppm de iodo no sal explica o motivo deste elemento não ter sido observado em nenhum espectro. A quantidade de potássio medida nos sais não se deve apenas ao iodato de potássio, pois a relação estequiométrica com o iodo resultaria em uma concentração de iodo superior a do limite de detecção para as linhas L. Possivelmente o potássio detectado está ligado com o cloro para formar cloreto de potássio. No caso do PIXE, o melhor procedimento para quantificar o iodo seria através da observação de suas transições K, pois suas posições no espectro ficam em uma região de energia mais elevada, onde a intensidade da radiação de fundo é muito menor. Com isso, uma corrente elevada poderia ser aplicada, permitindo observar iodo em concentrações menores que o limite de detecção de 200 ppm típico das transições L nos sais analisados.

## Conclusões

A análise com a técnica PIXE permitiu determinar que todos os sais são constituídos pelo mesmo conjunto básico de elementos químicos: Na, Cl, Br, com traços de Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe e Sr. O sal rosa foi o único a apresentar traços dos metais Ti e Mn e há menos Br que nos outros tipos de sal. Estes elementos traço possuem concentrações maiores no sal rosa, e estão mais presentes em seus grãos avermelhados, indicando que a coloração dos grãos é devida às impurezas presentes no sal. A distribuição de Br aproximadamente homogênea neste sal. Não foi possível detectar iodo em nenhum dos sais medidos na região de energias observadas até 17 keV, ficando o limite de detecção para as transições L tipicamente acima de 200 ppm. A presença do ferro inicialmente observada nos espectros dos sais se deve a contaminação pelo pastilhador. Após o uso de fitas Kapton para separar o sal do pastilhador durante a preparação de amostras, as concentrações de Fe diminuíram drasticamente em quase todos os sais, com exceção para os sais rosa do Himalaia, que apresentaram uma concentração maior de Fe que os outros sais.

# Referências

- [1] HILLS, John M.; WOOD, Frank O. Salt. In: **Encyclopædia Britannica**. Disponível em <https://www.britannica.com/science/salt> Último acesso em: 29 de novembro de 2018.
- [2] PUFF, Jefferson. Brasileiro consome mais que o dobro do sal recomendado pela OMS. **BBC Brasil**, Rio de Janeiro, 13 de agosto 2014. Disponível em [http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/08/140812\\_reducao\\_sodio\\_jf\\_kb](http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/08/140812_reducao_sodio_jf_kb) Último acesso em: 29 de novembro de 2018.
- [3] WHO issues new guidance on dietary salt and potassium. Organização Mundial da Saúde, Genebra, 31 de Janeiro de 2013. Disponível em [http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/salt\\_potassium\\_20130131/en/](http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/salt_potassium_20130131/en/) Último acesso em: 29 de novembro de 2018.
- [4] REALI, Heitor; REALI, Silvia. Pedra de Sal. **Revista Planeta**, 13 de março de 2014. Disponível em <https://www.revistaplaneta.com.br/pedra-de-sal/> Último acesso em: 30 de novembro de 2018.
- [5] KALIL, Mariana. Sal rosa do Himalaia e os benefícios que fizeram a minha cabeça. **Revista Donna**, 25 de agosto de 2015. Disponível em <http://revistadonna.clicrbs.com.br/porai/2015/08/25/sal-rosa-do-himalaia-e-os-beneficios-que-fizeram-a-minha-cabeca/> Último acesso em: 29 de novembro de 2018.
- [6] Sal rosa do Himalaia: 10 extraordinários benefícios e como usar. **GreenMe**, 21 de junho de 2016. Disponível em <https://www.greenme.com.br/usos-beneficios/3279-sal-rosa-do-himalaia-beneficios-como-usar> Último acesso em: 30 de novembro de 2018.
- [7] RENKE, Guilherme. Mitos e verdades sobre o polêmico sal rosa do Himalaia. **Globo Esporte**, Rio de Janeiro, 3 de novembro de 2017. Disponível em <https://globoesporte.globo.com/eu-atleta/saude/noticia/mitos-e-verdades-sobre-o-polemico-sal-rosa-do-himalaia.ghtml> Último acesso em: 30 novembro de 2018.
- [8] SIFFERLIN, Alexandra. Does Pink Himalayan Salt Have Any Health Benefits? **Time**, 28 de junho de 2017. Disponível em <http://time.com/4834865/himalayan-pink-salt-benefits/> Último acesso em: 30 de novembro de 2018.

- [9] LEONARD, Jayne. Health benefits of pink Himalayan salt. **Medical News Today**. Disponível em <https://www.medicalnewstoday.com/articles/315081.php> Último acesso em: 30 de novembro de 2018.
- [10] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica 4**. São Paulo: Edgard Blucher, 1998.
- [11] MOSELEY, Henry G.J.; M.A. XCIII. The high-frequency spectra of the elements. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, 26:156, p. 1024-1034, 1913.
- [12] HADDING, A. Mineralienanalyse nach röntgenspektroskopischer Methode. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 122: p. 195-200, 1922.
- [13] CHADWICK, James. LIV. The  $\gamma$  rays excited by the  $\beta$  rays of radium, **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, 24:142, p. 594-600, 1912.
- [14] JOHANSSON, T.B.; AKSELSSON, R. & JOHANSSON, S.A.E. X-ray analysis: Elemental trace analysis at the  $10^{-12}$  g level. **Nuclear Instruments and Methods**, 84, p. 141-143, 1970.
- [15] CAMPBELL, J. L. Specimen preparation in PIXE analysis. **Nuclear Instruments and Methods**, 142(1-2), P. 263–273, 1977.
- [16] KWIA TEK, W.M.; DUTKIEWICZ, E.M.; GLEBOWA, L.; MARCZEWSKA, E.; & SOWA, M. **Sample preparation procedure for PIXE, PIGE and RBS technique applied for biological studies in Henryk Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics (INP-1669)**. Wojciechowski, H. (Ed.). Polônia, 1994.
- [17] MORALES, J. R.; DINATOR, M. I.; LLONA, F.; SAAVEDRA, J.; & FALABELLA, F. Sample preparation of archaeological materials for PIXE analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters**, 187(1), 79–89, 1994.
- [18] BEARDEN, J. A. X-Ray Wavelengths. **Reviews of Modern Physics**, 39(1), p. 78–124, 1967.
- [19] CAMPBELL, J. L.; HIGUCHI, D.; MAXWELL, J. A.; & TEESDALE, W. J. Quantitative PIXE microanalysis of thick specimens. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, 77(1-4), p. 95–109, 1993.
- [20] ALI, Shad; ZEB, Johar; AHAD, Abdul; AHMAD, Ishfaq; HANEEF, Muhammad; & AKBAR, Jehan. Standardization of proton-induced x-ray emission technique for analysis of thick samples. **Chinese Physics B**, 24(9), 2015

- [21] FERNANDES, Flávia; NIEKRASZEWICZ, Liana. A. B.; AMARAL, Lívio; & DIAS, Johnny F. Evaluation of detector efficiency through GUPIXWIN H value. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, 417, p. 56–59, 2018.
- [22] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Instrumentation for PIXE and RBS. **IAEA-TECDOC-1190**. IAEA, Vienna, 2000.
- [23] YONEAMA, M. L. ; DIAS, Johnny F. Espectroscopia por emissão de raios-x induzida por partículas (PIXE). In: Elba Calessio Teixeira; Marçal Pires. (Org.). **Estudos Ambientais em Candiota**. Porto alegre: FEPAM, 2004, v. , p. 209-215.
- [24] AHLBERG, M.; JOHANSSON, G.; & MALMQVIST, K. Elimination of charging in the proton-induced x-ray emission analysis of insulating samples. **Nuclear Instruments and Methods**, 131(2), p. 377–379, 1975.
- [25] SHABASON, L.; COHEN, B. L.; WEDBERG, G. H., & CHAN, K. C. Quantitative trace element analyses in thick samples with heavy-ion-induced x-ray fluorescence. **Journal of Applied Physics**, 44(10), p. 4749–4752, 1973.
- [26] DIAS, J. F.; BULLA, A.; YONEAMA, M.-L. Charging effects in thick insulating samples. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Vol. 189, 1–4, p. 72-76, 2002.
- [27] FARRUKH, M.A.; ISLAM, A.; UR RAHMAN, A. An Improved Method for the Preparation of Analytical Grade Sodium Chloride from Khewra Rock Salt. **World Applied Sciences Journal** 8(1), p. 61-65, 2010.
- [28] DRAKE, S. L.; & DRAKE, M. A. Comparison of salty taste and time intensity of sea and land salts from around the world. **Journal of Sensory Studies**, 26(1), p. 25–34, 2010.
- [29] HUSSAIN, Muhammad T.; SHARIF, Q. M.; HUSSAIN, Mumtaz. Chemical Evaluation of Major Salt Deposits of Pakistan. **Journal of The Chemical Society of Pakistan** Vol. 29, No.6, p. 569-574, 2007.
- [30] MURAO, S.; KIRDMANEE, C.; SERA, K; GOTO, S.; TAKAHASHI, C.; & LIM-SUWAN, R. Application of PIXE to monitor the quality of salt from salt farming areas in Thailand. **International Journal of PIXE**, Vol. 22, Nos. 1 & 2, p. 195-200, 2012.
- [31] JOHANSSON, Sven A. E.; CAMPBELL, John L.; & MALMQVIST, Klas G. **Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)**. Wiley–Interscience, New York, 1995.