Universidade de São Paulo
Instituto de Física

SBI-IFUSP

305M810T4514

Análise Elementar Sub-ppb de Amostras Líquidas Pelos Métodos PIXE e STXRF

Viviane Silva Poli Tanaka

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção do título
de Mestre em Ciências

Prof. Celso Luiz Lima
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Banca Examinadora

Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks (IFUSP)

Prof. Dr. Marcos Nogueira Martins (IFUSP) _____

Profª. Dra. Vera Lucia Ribeiro Salvador (IPEN) _____

São Paulo
2006

def. 26/04/06

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Tanaka, Viviane Silva Poli

Análise elementar sub-ppb de amostras líquidas
pelos métodos PIXE e STXRF São Paulo , 2006.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Depto. de Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks

Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Espectroscopia;
2. Aceleração de partículas;
3. Física nuclear.

USP/IF/SBI-031/2006

*“O que foi duro de sofrer
é doce recordar”*

*À minha mãe amada “dona” Célia,
responsável por toda a raiz.*

*A meu amado marido, Marcelo,
que surgiu em meio a essa jornada,
trazendo apoio e confiança.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks, por todos os anos de convivência e amizade, merece o meu mais sincero respeito.

À Profa Dra. Marcia Rizzuto e o Prof. Dr. Nemitala Added pela co-orientação informal, mas extremamente importante para a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Quiñones e todo seu grupo, não apenas pela coleta das amostras assim como também pelo auxílio nos períodos de máquina e nas análises.

Aos técnicos e amigos do laboratório LAMFI, Marcel, Marquinhos e Vinicius, pela sempre prestimosa ajuda, manutenção e operação dos equipamentos e principalmente pelas conversas e discussões no meio tarde, acompanhada de um bom “cafezinho” e a Carol, a mais nova integrante deste grupo que chegou para “somar” com seu espírito de cooperação.

Ao atencioso técnico do LNLS, Carlos Pérez, pelas informações e auxílio durante operação do equipamento de STXRF.

À todos os funcionários deste Instituto, que sempre cuidaram das burocracias, limpeza, fornecendo todo o suporte para o meu ambiente de trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

À *todos* os amigos que tive o prazer de conhecer e conviver durante todos esses anos de IFUSP. As conversas, discussões, bate-papo na lanchonete ou simplesmente um “olá” foram fundamentais em muitas horas difíceis ao longo destes anos de trabalho.

Aos meus companheiros de sala Alessandro, Kleto, Rene e Zwinglio pelas conversas e pela disposição em ajudar a qualquer hora.

Ao Hilton pela ajuda solicitada de última hora, mas que foi prontamente atendida.

À *todos* os amigos da “clínica” pelo seu incentivo manifestado de uma maneira diferente, algumas vezes “aplaudindo” outras “criticando”.

Ao Edu e a Tate que apesar do pouco contato e com nossas conversas muito escassa, sempre torceram para que todo este trabalho chegasse ao fim com pleno êxito.

Ao fiel amigo Ale pela disposição em discutir, aconselhar e principalmente por não me deixar desanimar.

À Carol minha irmã, não de sangue, mas de alma que conheci na estrada da vida. Agradeço por sempre estar disposta, seja para escutar minhas reclamações ou minhas alegrias. Sua ajuda fundamental e incansável possibilitou a conclusão deste trabalho.

Às minhas eternas amigas ou diria irmãs, Ana Paula, pelas nossas conversas que sempre regadas de muito café me fortaleciam a cada dia e a Sandra por sempre ter um ombro amigo que eu pudesse desabafar e pelas muitas palavras de incentivo como “me orgulho de você”. Meninas, obrigada pela cumplicidade e lealdade em *todos* os momentos da minha vida, vocês foram cruciais durante a execução deste trabalho.

À minha cunhada Vanessa e meu sobrinho Fillipe pela força e disposição em todas as horas que precisei de ajuda.

Aos meus pais, pelo eterno amor, confiança e incentivo.

Aos meus queridos irmãos, Osmar pelas suas palavras sempre amorosas e na hora certa e ao Junior pelo seu apoio, sempre calado, mas com gestos sinceros de confiança.

À Marcelo Yuzo Tanaka, pelo amor, paciência, sugestões e seu incondicional apoio e incentivo. Razão fundamental para a conclusão deste trabalho!

Lista de Siglas

- AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*
AXIL – *Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Square Fitting*
CCME – *Canadian Council of Minister of the Environment*
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
GEPA – Grupo de Estudos de Poluição do Ar
ICP – *Inductively Coupled Plasma*
LAA – Laboratório de Análise Ambiental
LAMFI – Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos
LTA – *Low Temperature Ashing*
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
OMS – Organização Mundial da Saúde
ONU – Organização das Nações Unidas
PIXE – *Particle Induced X-ray Emission*
STXRF – *Synchrotron Total Reflection X-ray Fluorescence*
UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
USEPA – *United States Environmental Protection Agency*
XRF – *X-Ray Fluorescence*

Lista de Tabelas

Tabela 5. 1 – Amostras padrão utilizadas no primeiro período do sistema STXRF.....	28
Tabela 5. 2 – Amostras padrão utilizadas no segundo período do sistema STXRF	29
Tabela 6. 1 - Sensibilidades relativa S_r dos elementos presentes nas amostras padrão do primeiro período de máquina.....	37
Tabela 6. 2 - Sensibilidades relativa S_r dos elementos presentes nas amostras padrão do segundo período de máquina.	39
Tabela 6. 3 – Valor médio da sensibilidades relativa S_r dos elementos presentes nas amostras padrão do segundo período de máquina.	40
Tabela 6. 4 Parâmetros do ajuste polinomial para as linhas $K\alpha$	41
Tabela 6. 5 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 1 do rio Toledo (STXRF).	51
Tabela 6. 6 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 2 do rio Toledo (STXRF).	52
Tabela 6. 7 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 3 do rio Toledo (STXRF).	52
Tabela 6. 8 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 4 do rio Toledo (STXRF).	53
Tabela 6. 9 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 5 do rio Toledo (STXRF).	53

Lista de Figuras

Figura 4. 1 – a) Energia de ligação (ou corte de absorção) dos elétrons nas camadas K,L e M em função do número atômico; b) Esquema ilustrativo da emissão de raios X característico devido a um átomo excitado por um feixe de partículas.....	16
Figura 4. 2 – a) Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições dos elétrons que proporcionam as emissões de raios X. As diferenças de energia entre as camadas correspondem às energias de transições (adaptado Jeffrey B. et al); b) Exemplo de espectro obtido pela emissão de raios X característico. Este é um espectro característico do método PIXE.	17
Figura 4. 3 - Esquema genérico de um experimento de espectroscopia de raios X.....	18
Figura 4. 4 – a) Modelo esquemático de STXRF (adaptado de Marangoni, 2000); b) Ilustração do posicionamento da amostra em STXRF.	20
Figura 4. 5 - Esquema do método PIXE	24
Figura 4. 6 Esquema de pico sobre o fundo contínuo (BG) usado na determinação do limite de detecção	27
Figura 5. 1 - Bacia hidrográfica do rio Toledo.	31
Figura 5. 2 – amostras prontas para análise pelos métodos PIXE e STXRF a) Mylar ; b) Lucite	32
Figura 5. 3 - Foto da linha XRF - D09B (LNLS – Campinas)	33
Figura 5. 4 - Foto da estação PIXE – LAMFI (USP-SP).....	34
Figura 6. 1 - Sensibilidade relativa ao ítrio para a linha K considerando a razão entre as concentrações do elemento <i>i</i> e do padrão interno ítrio igual 1.	37
Figura 6. 2 Sensibilidade relativa para a linha K considerando a razão entre as concentrações do elemento <i>i</i> e do padrão interno ítrio igual 0,1.	38
Figura 6. 3 - Curva da sensibilidade relativa para as linhas $K\alpha$ obtida a partir dos dados dos dois períodos de máquina.....	40

Figura 6. 4 - Curva ajustada da sensibilidade relativa (S_r) para as linha $K\alpha$. A curva tracejada para linha $L\alpha$ é um “guia de olho”.....	41
Figura 6. 5 –Estimativa do Limite Mínimo de Detecção para a linha K, utilizando STXRF, com radiação síncrotron, para água de rio.	43
Figura 6. 6 - Estimativa do Limite Mínimo de Detecção para a linha K, utilizando PIXE, com um feixe de prótons com energia de 2,39 MeV, para água de rio.....	45
Figura 6. 7 - <i>Z score</i> em função do número atômico dos elementos obtidos no primeiro período de máquina para os métodos STXRF e PIXE.	47
Figura 6. 8 - <i>Z score</i> em função do número atômico dos elementos obtidos no segundo período de máquina para os métodos STXRF e PIXE.	47
Figura 6. 9 - Comparação entre os limites de detecção (LMD) obtidos pelo métodos STXRF e PIXE das águas do rio Toledo.....	49
Figura 6. 10 - Espectro de raios X característicos do método STXRF utilizando o substrato Lucite para amostras de água do rio Toledo.	50
Figura 6. 11 – Exposição das concentrações elementares médias dos cinco pontos de coleta das águas do rio Toledo analisadas por STXRF.	54
Figura 6. 12 - Espectro comparativo de obtido pelo método STXRF para uma mesma amostra de água sobre diferentes substratos.....	55
Figura 6. 13 - Estimativa do limite mínimo de detecção (LMD) obtido pelo método STXRF comparando três substratos diferentes.	56

Sumário

Lista de Siglas	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Figuras.....	vii
Resumo	xi
Abstract.....	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 A História.....	4
2.2 Aplicações de STXRF	7
2.3 Aplicações de PIXE.....	9
2.3.1 Métodos de Preparação de Amostras	11
3 OBJETIVOS	13
4 METODOLOGIA.....	14
4.1 Fundamentos Teóricos de Espectroscopia de Raios X	14
4.2 Fluorescência de Raios X Por Reflexão Total (STXRF)	19
4.2.1 Análise Quali-quantitativa.....	23
4.3 PIXE.....	24
4.3.1 Análise Quali-Quantitativa.....	25
4.4 Limite mínimo de detecção (LMD).....	27
5 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO.....	28
5.1 Amostras Padrão	28
5.2 Origem das Amostras	30

5.2.1	Preparação das Amostras.....	31
5.3	Instrumentação.....	33
5.3.1	STXRF	33
5.3.2	PIXE.....	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6.1	STXRF	36
6.1.1	Sensibilidade do Sistema.....	36
6.1.2	Limite Mínimo de Detecção (LMD)	42
6.2	PIXE.....	44
6.2.1	Rendimento Efetivo.....	44
6.2.2	Limite Mínimo de Detecção (LMD)	44
6.3	Comparação dos métodos STXRF e PIXE	46
6.3.1	Limite Mínimo de Detecção STXRF e PIXE	49
6.4	Colaboração com o NBP- UNIOESTE	50
6.5	Comparação entre substratos	55
7	CONCLUSÃO	57
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
	APÊNDICES	64

Resumo

O principal objetivo desse trabalho foi investigar a possibilidade da detecção sub-ppb (10^{-9} g/g) de elementos químicos presentes em amostras líquidas, analisadas por meio da espectrometria de raios-X, seja por STXRF (*Synchrotron Total reflection X-ray Fluorescence*), ou PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*). Na ausência de padrões certificados, foram preparados em laboratório padrões líquidos multielementares com concentrações variando de 1 a 20 ppm, posteriormente micropipetados sobre substrato de Lucite, constituindo assim amostras adequadas para análises STXRF. Visando controlar a manipulação volumétrica, foi utilizado como padrão interno ítrio, em função do qual foi determinada a curva de sensibilidade relativa para o método. Após pré-concentração das amostras, estas foram micropipetadas sobre substratos de Lucite, Mylar e Kimfoil e as análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, em Campinas, SP e no Laboratório de Análise de Materiais por feixes Iônicos – LAMFI, no IFUSP. Os limites de detecção para ambos os métodos foram determinados e comparados. Como esperado, a STXRF apresenta limites de detecção uma ordem de grandeza inferior ao PIXE para elementos com $20 < Z < 40$, alcançando, após pré-concentração, um limite inferior de 0,3 ppb para o Zn. A comparação entre medidas elementares absolutas de mesmas amostras pelos métodos STXRF e PIXE indicou substantiva sub-avaliação das incertezas analíticas, mas apenas um pequeno desvio sistemático entre os resultados de ambos os métodos. Para demonstrar o método, foram analisadas amostras de água do Rio Toledo, afluente do Rio S. Francisco e fonte de água da cidade de Toledo no oeste do estado do Paraná ($24^{\circ}43'S$; $53^{\circ}44'W$), trabalho realizado em colaboração com o Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – NBQ da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE. Finalmente foi verificada a possibilidade de preparar as amostras micropipetadas para a STXRF sobre substratos de filme fino (Mylar com $2,4\ \mu\text{m}$ de espessura e Kimfoil com $2\ \mu\text{m}$) ao invés dos tradicionais discos espessos de acrílico, resultando na redução de um fator 3 no limite de detecção.

Abstract

The main goal of this work was to investigate the feasibility of sub-ppb (10^{-9} g/g) detection of trace elements in liquid samples analyzed by STXRF (*Synchrotron Total reflection X-ray Fluorescence*) and by PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*). For STXRF calibration, and due to the absence of certified liquid standards, a set of multielementary liquid standards was prepared in house, with concentrations varying from 1 to 20 ppm in water, and then micro-pipetted on regular 30 mm diameter Lucite discs. Yttrium was used as an internal standard and the relative sensitivity curves were found relative to it. Real water samples for trace element analysis, were first preconcentrated (to a factor of 5) and then micropipetted on Lucite and also on Mylar and Kimfoil thin films. All the STXRF and PIXE analysis were made respectively in the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, in Campinas, SP, and in the Laboratório de Análise de Materiais por feixes Iônicos – LAMFI, USP. As expected, the minimum elementary detection limits for STXRF for elements with $20 < Z < 40$, were one order of magnitude lower than the PIXE ones, reaching, after pre-concentration, 0.3 ppb for Zn. Comparison of STXRF and PIXE data of the same samples, showed some slight differences in absolute concentrations, but an overall and important underestimation of the experimental uncertainties. To exemplify the use of the trace-element analysis in liquids, several samples from Toledo River, the main water supply of Toledo City ($24^{\circ}43'S$; $53^{\circ}44'W$), were collected and analyzed over one year, in a collaboration with the “Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – NBQ” from the Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE. The STXRF analysis of samples pipetted on Mylar and Kimfol, though not dense substrates, showed to be possible, and resulted in a 3 fold reduction of the minimum detection limits for STXRF analysis.

1 INTRODUÇÃO

A constante preocupação do Homem com a sua qualidade de vida, a preservação e a recuperação do ambiente fizeram com que se definissem as concentrações da composição química elementar que podem ocorrer em solos, água e alimentos diversos.

É sabido que a diversidade desses elementos é fundamental para a vida, mas ao atingir determinadas concentrações podem ocasionar problemas de toxicidade. Diversos órgãos governamentais, nacionais e mundiais, seguem regulamentações quanto aos teores máximos de elementos químicos aceitáveis na água. A exemplo, existem a Organização Mundial da Saúde (OMS), a USEPA (United States Environmental Protection Agency) e o CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) que divulgam critérios de qualidade de água. No Brasil, a resolução CONAMA nº 357 de 18/03/2005 (Brasil, 2005) dispõe sobre os padrões de qualidade que um corpo de água precisa ter para se enquadrar em classes de uso preferencial.

A identificação e a quantificação da composição química em um determinado ecossistema fornece informações que podem ser de grande valia no controle dos níveis de suas concentrações. Durante a última década, esforços têm sido realizados com o intuito de investigar a influência das diversas metodologias de mapeamento da composição química no ecossistema.

Uma vez presente no solo, no ar ou na água, seja por ocorrência natural ou por ação antropogênica, elementos químicos, em concentrações não recomendadas, podem resultar na contaminação de micro-organismos, plantas e animais, podendo chegar ao ser humano, seja pela simples exposição aos elementos presentes no meio que o circunda, ou pela própria cadeia alimentar, composta de alimentos possivelmente contaminados. Tal contaminação pode diminuir a produtividade no caso de plantas e animais e ocasionar doenças nos seres humanos (Esteves, 1998).

Uma fonte ambiental que pode ser potencialmente investigada e fornecer informações quantitativas para tais elementos é a água, que todos os seres vivos são obrigados, pela sua própria sobrevivência, a entrar em contato diariamente. O corpo humano pode ser considerado uma máquina hidráulica, contendo em média 60vol% de

1. INTRODUÇÃO

água em sua composição. Os órgãos mais ricos em água como o coração e o cérebro contém cerca de 80vol% e o sangue contém 95vol%. A água tem um papel fundamental em nosso metabolismo. Ela se presta ao transporte de matérias orgânicas no corpo, contribui na regulação térmica além de auxiliar na renovação de tecidos e de diferentes líquidos como o sangue, o suco gástrico e a saliva.

A água cobre aproximadamente 2/3 da superfície terrestre, porém, nos dias atuais, não é conhecida a fração desta que se encontra contaminada. Essa contaminação, como já dito, possui várias causas, dentre elas pode-se citar o desenvolvimento industrial intenso, o crescimento demográfico, a ocupação do solo acelerada e tantos outros que vem provocando o comprometimento dos recursos hídricos disponíveis para o consumo humano e aumentando consideravelmente o risco de transmissão de doenças.

Neste século, as ações para satisfazer com êxito as demandas humanas por água concentram-se em soluções estruturais que visam orientação, planificação e gestão hídrica. Dentre as mais repercutidas manifestações para a conscientização da humanidade com respeito aos recursos hídricos, bem como ao meio ambiente de maneira geral, foram as conferências da ONU realizadas no Rio de Janeiro em 1992 (ECO 92) e mais recentemente, em Joanesburgo, na África do Sul em 2002. Como produto do primeiro evento, a Agenda 21 dedica um capítulo inteiro às águas continentais e propõe metas de gerenciamento sustentável. É o Capítulo 18 intitulado, "Proteção da Qualidade e do Abastecimento dos Recursos Hídricos: Aplicação de Critérios Integrados no Desenvolvimento, Manejo e Uso de Recursos Hídricos". Segundo o Parágrafo 18.2, "o objetivo geral é assegurar que se mantenha uma oferta adequada de água de boa qualidade para toda a população do planeta, ao mesmo tempo em que se preserve a função hidrológica, biológica e química dos ecossistemas, adaptando as atividades humanas aos limites da capacidade da natureza e combatendo vetores de moléstias relacionadas com a água".

Entender, estudar e quantificar a composição elementar da água é, portanto, uma importante contribuição à manutenção e melhoria da boa qualidade de vida em diversas regiões, principalmente onde há grandes concentrações urbanas.

A partir destes estudos é possível obter análises atualizadas sobre a qualidade da água, que proporcionam a caracterização das suas condições físicas e químicas. Este

1. INTRODUÇÃO

trabalho visa, ainda, auxiliar a sistematização no método de preparação e de análise da composição elementar química em amostras líquidas. As técnicas utilizadas para a quantificação da composição elementar da água foram STXRF e PIXE, pois ambas possuem sensibilidade de ppm a ppb, podendo chegar até sub-ppb.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *A História*

Na tarde de 8 de novembro de 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, observava a condução de eletricidade através de um tubo de Crookes, quando nas proximidades deste tubo, uma tela recoberta com material fluorescente (platinocianeto de bário) apresentou uma inesperada luminosidade, resultante da fluorescência do material. Roentgen girou a tela, de modo que a face sem o material fluorescente ficasse de frente para o tubo; mesmo assim ele observou a fluorescência. Resolveu então colocar a sua mão na frente do tubo, e viu seus ossos projetados na tela. Roentgen observava, pela primeira vez, as radiações que passaram a ser denominadas raios X.

A história registra que tal descoberta obteve uma estrondosa e imediata repercussão, um caso único na história da ciência. Pesquisadores de todo o mundo passaram a repetir a experiência de Roentgen, não apenas na tentativa de descobrir novas aplicações, como também com o objetivo de compreender o fenômeno. A primeira grande questão referia-se à natureza da radiação, pois muitos, incluindo alguns físicos, faziam confusão entre raios catódicos (descobertos por Michael Faraday em 1838) e os raios X. A descoberta de que os raios catódicos eram elétrons foi feita apenas dois anos após a descoberta de Roentgen, por Sir Joseph J. Thomson. (Dos Santos, 1995)

O conhecimento que se tem hoje dos raios X, que eles pertencem ao espectro eletromagnético. Einstein, em 1905, propôs a idéia do fóton de energia, um conceito que admitia o caráter corpuscular para a luz, tornando possível calcular o comprimento de onda do raios X. Mas, evidências experimentais do caráter corpuscular só surgiram com os trabalhos de Bragg, depois de 1908. Por volta de 1912, Max Von Laue e seus estudantes descobriram a difração dos raios X em cristais de sulfeto de zinco, uma experiência definitiva para o estabelecimento do caráter ondulatório dos raios X. Finalmente, em 1923, os trabalhos de Broglie culminaram na comprovação do fenômeno da dualidade.

Os raios X apresentaram um papel importante na obtenção da tabela periódica. Por volta de 1913, Henry G.J. Moseley mediu as frequências das linhas espectrais dos raios X característicos de cerca de 40 elementos. A partir do gráfico da raiz quadrada da frequência versus o número atômico Z do elemento, ele obteve uma relação que passou a ser conhecida como lei de Moseley. A repercussão deste resultado foi à alteração da tabela periódica. Esse trabalho de Moseley foi importante ainda para a consolidação e aceitação internacional do modelo de Bohr.

A experiência da descoberta do elétron por Thomson foi a primeira vez em que os métodos de aceleração e de detecção de partículas foram utilizados. Com base no mesmo princípio dessa experiência, os físicos ingleses John D. Cockroft e Ernest T.S. Walton construíram, em 1930, o primeiro acelerador de prótons, que atingiu a energia de 500 keV. Na mesma época, foram desenvolvidos os aceleradores lineares (*linac*), que utilizam uma sequência de eletrodos e tensão alternada, de forma a provocar uma aceleração na partícula em cada eletrodo por ela atravessado. A principal limitação do *linac*, sua extensão, pôde ser contornada encurvando-se, por meio de campos magnéticos, a trajetória da partícula e fazendo-as passar várias vezes pelas cavidades de aceleração. Esse é o princípio dos aceleradores circulares. Os mais modernos aceleradores deste tipo são os síncrotron, nos quais as partículas viajam num imenso tubo circular mantido a vácuo e passam por vários estágios de aceleração. (Segre, 1987)

A identificação, purificação e isolamento dos elementos químicos na matéria foi uma busca feita intensamente durante os séculos 18 e 19. Já os estudos sobre a compreensão da matéria dos elementos químicos e seu interior atômico foram mais intensos no século 20. A necessidade de observar cada vez mais a fundo a constituição da matéria propiciou uma evolução natural dos métodos experimentais e instrumentos de medidas, com aceleradores de maior potência e detectores mais precisos.

Por volta de 1920, foi desenvolvida a fluorescência de raios X induzida por fótons (XRF), que não apresentava as limitações existentes na técnica já utilizada há 10 anos, a espectroscopia de raios X com elétrons. Apesar da excitação com fótons ser menos eficiente que a feita com elétrons, desde do início da década de 50, a técnica de fluorescência de raios X para análise elementar vem sendo utilizada amplamente (Aiginger, 1991).

Em 1970, Johanson mostrou experimentalmente que a combinação da emissão de raios X induzida por prótons (~2 MeV) com a sua detecção pelo recém descoberto detector de Si (Li) – dispersivo em energia, constituía um novo e poderoso método de análise multielementar não destrutivo, que ficou conhecido como PIXE¹. Desde então tal método tem sido largamente utilizado na análise elementar de diversos tipos de amostras, entre estas, vale ressaltar, as de poluição ambiental e de materiais biológicos (Johanson, 1976).

Em 1978, um espectrômetro de fluorescência de raios X por reflexão total (STXRF), para análise elementar (nível ppm), foi desenvolvido por Knoth e Schwenke. O equipamento protótipo compreendia de um tubo de raios X, com ânodo de Mo, um detector de Si (Li) e um analisador de altura de pulso, onde as amostras utilizadas eram na forma de soluções aquosas, orgânicas ou emulsão. Enquanto XRF usava um tubo de raios X que resultava em um feixe cilíndrico, STXRF produzia um feixe na forma de uma tira, que por sua vez, podia ser incidido sob um ângulo muito pequeno e, conseqüentemente, era refletido totalmente pelo suporte da amostra (Knoth e Schwenke, 1978).

¹ Inicialmente denominado *Proton Induced X-ray Emission*, teve a sua nomenclatura atual adotada na "1st International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications", Lund, Suécia, 1976.

2.2 Aplicações de STXRF

A fluorescência de raios X por reflexão total é um método de análise elementar extremamente sensível que fornece uma aproximação real as nanoanálises. Para detectar na faixa de nanogramas é necessário obter um sinal que possa ser claramente diferenciado do *background*, e isto foi obtido com uma geometria especial de detecção. (Wobrauschek e Aiginger, 1975).

Várias áreas de aplicação deste método são descritas por Klockenkämper et al. (2001). Dentre estas áreas, são ressaltadas as análises de água, do ar, do solo, de cerâmicas e tecidos humanos.

Em análises de água de rio, foram detectados 23 elementos com limites entre 1 e 3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para a análise direta e 50 a 500 ng kg^{-1} para a análise feita por digestão. Na de água de chuva foram detectados 27 elementos na faixa do S ao Ba com limites entre 100 e 1000 pg/g . (Prange, 1987).

Prange, em 1989, utilizou impactadores para a coleta de aerossóis onde este material foi depositado diretamente sobre o suporte. Esse autor obteve uma concentração da ordem de $0,1 \text{ ng m}^{-3}$ para elementos considerados poluidores. Amostras sólidas e filtros de aerossóis, freqüentemente, são analisados depois da digestão com ácidos, podendo assim chegar a limites de detecção abaixo de ppm (Gerwinski e Goetz, 1987; Schwenke e Knoth, 1982).

Análises de águas residuárias obtiveram limites de detecção abaixo de 1 ng ml^{-1} para elementos compreendidos entre o Fe e o Sr e ainda entre o Au e o Bi (Knoth e Schwenke, 1978).

A análise de água pura chegou a limites de detecção da ordem de ng l^{-1} (ppt) (Klockenkämper e Bohlen, 1996). Na análise de poeira do ar foram obtidos, simultaneamente, 20 elementos em uma única análise. Os limites de detecção observados foram de aproximadamente, 1 ng m^{-3} (Klockenkämper et al., 1995).

Stössel e Prange (1985) analisaram elementos-traços na água de chuva, utilizando um amostrador automático para garantir amostras livres de contaminação. Utilizaram cobalto como padrão interno e obtiveram os limites de detecção entre 5 e 20 pg ml^{-1} para

20 elementos na faixa do S ao Ba (S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Se, Rb, Sr, Mo, Cd e Ba).

Dificuldades encontradas na determinação de elementos-traço, em volumes de amostras da ordem de 1 a 10 μl , com concentrações entre 0,01 e 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$, foram contornadas com um controle maior nas medidas, de maneira a sanar os erros sistemáticos na preparação das amostras (Lieser et al., 1994).

Um método simples para a determinação de Cu, Hg e Pb em água potável pré-concentrada foi apresentado por Holynska et al. (1996). Tal método permitiu a detecção de 1 ng ml^{-1} para o Cu, 0,5 ng ml^{-1} para Hg e 0,5 ng ml^{-1} para o Pb, mostrando a utilidade de STXRF para o monitoramento da qualidade da água.

Águas de chuva da região de Campinas (São Paulo) foram analisadas com a utilização de um padrão interno de gálio com um tempo de irradiação de 100 s. As concentrações encontradas foram 29 ng ml^{-1} para S, 1,3 ng ml^{-1} para Zn e Cu, 4,5 ng ml^{-1} para Hg e 7,0 ng ml^{-1} para Pb (Simabuco e Matsumoto, 2000).

Estudo quantitativo da contaminação de águas pluviais e fluviais no município de Campinas (São Paulo) constatou uma concentração, para elementos como Fe, Co, Ni e Cu, acima do limite estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Matsumoto, 2001).

Análises de água mineral comercializada nos supermercados do Rio de Janeiro foram feitas utilizando gálio como padrão interno. Foi pipetado 10 μl da amostra sobre o substrato de Lucite e as concentrações encontradas variaram de 0,2 a 22 $\mu\text{g l}^{-1}$ para elementos na faixa do Si ao Pb (Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, Ba e Pb) (Costa et al., 2003).

Estudos de corredeiras de águas perto de minas abandonadas na região norte da Espanha obtiveram concentrações entre 2 e 2000 $\mu\text{g l}^{-1}$ para elementos na faixa compreendida entre o Cr e Pb (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Pb) (Marques et al., 2003).

Trabalhos comparando técnicas analíticas para diversos tipos de amostras, comprovaram que STXRF pode apresentar limites de detecção melhores que os obtidos por ICP (Mukhtar et al., 1991; Tölg e Klockenkämper, 1993).

2.3 *Aplicações de PIXE*

O método PIXE foi amplamente aceito e utilizado na década da sua descoberta devido a sua sensibilidade sobre quase toda a tabela periódica assim como à rapidez na obtenção dos dados. Tais fatores ainda o tornam um método muito empregado.

Como aplicação do método, já naquela mesma década, foram publicados trabalhos descrevendo a irradiação de amostras geológicas (Walter et al, 1977), sangue (Bearse et al, 1974), cabelo (Valkovicet al, 1974), aerossol (Hardy et al, 1976; Wedberg et al, 1976; Flocchini et al, 1976).

Em 1977 o método é testado na medida de 21 elementos de aerossóis a fim de medir a poluição do ar no Rio de Janeiro e verificar a qualidade do sistema que acabava de ser implantado no laboratório do acelerador de Van de Graf da PUC/RJ. (Magulis, 1977).

No Instituto de Física da USP, o PIXE² foi instalado com o objetivo inicial de apoiar pesquisas de poluição do ar e aerossóis atmosféricos a que se propõe o Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) desde 1976.

Orsini et al. (1982) determinaram níveis de poluição do ar na cidade de Cubatão (SP) para 241 amostras coletadas em filmes plásticos e montadas sobre anéis com 25 mm de diâmetro. Mais tarde, Orsini et al. (1984) compararam concentrações obtidas do ar da cidade de São Paulo ao longo de quatro anos, a coleta foi feita por meio de impactadores em cascata e resultou em 15 elementos na faixa do Si ao Br (Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br e Pb).

Para a análise do ar no interior de uma mina subterrânea de ouro em Nova Lima (MG) foram obtidos 14 elementos (Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As) (Tabacniks et al, 1991).

Um estudo sobre anéis de crescimento de árvores desenvolvido no LAMFI resultou na determinação de 19 elementos (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Co, Rb, W e Pb). O intuito deste trabalho foi correlacionar o teor de elementos

² O método PIXE do Instituto de Física da USP encontra-se instalado no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) desde de 1992.

traços presentes nos anéis das árvores com a poluição do ar no mesmo local (Martins, 1999).

Na análise de sedimentos do rio Moji-Guaçu (SP) foi possível determinar e quantizar 20 elementos (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba e Pb). A partir dos dados obtidos foi possível associar concentrações de alguns elementos a atividades antropogênicas (Gatti, et al., 1999).

O método PIXE, ao longo dos anos, foi utilizado na investigação de diversos tipos de materiais biológicos, como unhas e cabelos (Paschoa et al., 1984), líquido cérebro-espinhal humano (Pakarinen et al., 1990), tecidos humanos (Tanaka et al., 1987), cálculo renal (AlKofahi et al., 1996), sangue (Mousaviyeganeh et al., 1984), componentes sólidos do sangue de pessoas com câncer: glóbulos e plaquetas (Johansson et al., 1987) assim como também a parte líquida, o plasma (Shao et al., 1990).

A análise de água pelo método PIXE já foi realizada usando carbono ativado como quelante para medir multielementos na ordem de sub-ppb e obtiveram 8 elementos na faixa do Cr até o Pb (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn e Pb) com concentrações variando entre 0,1 e 103 ppb. (Johansson & Akselsson, 1981).

Análise de água de chuva usando ítrio como padrão interno resultou na determinação de 10 elementos com uma acurácia de ~10% quando comparado com o método AAS (Hashimoto et al., 1981). Ainda para águas de chuva dopadas com ítrio e micropipetadas sobre Mylar, foram determinados 10 elementos (S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn Sr e Pb) com concentrações da ordem de 10 ppm (Tanaka et al., 1981).

Para análise de água, o método PIXE é utilizados a algumas décadas, em 1977 Lien et al determinaram 19 elementos (P, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo e Pd) com concentrações entre 0,014 e 42,7 ppm. O método já foi utilizado na investigação das águas do Rio Ganges, na Índia, para determinação da sua composição e foram obtidos 11 elementos (S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br e Sr) com concentrações entre 0,01 a 100 ppm (Varier et al., 1981). Águas dopadas com 20 ppm de selênio empregadas no consumo humano nas cidades do Irã foram nebulizadas sobre Kapton e foram determinados 8 elementos (S, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn e Sr) com concentrações entre 0,1 e 192 ppm (Sioshansi et al., 1977). O método utilizado durante a

preparação das amostras é um fator mais do que relevante, principalmente nos resultados quantitativos obtidos em todos os artigos citados.

2.3.1 Métodos de Preparação de Amostras

Na análise pelo método PIXE, as amostras devem ser preferencialmente sólidas e finas com espessura inferior a $1\text{mg}/\text{cm}^2$. Isto permite sua análise direta e o uso do modelo de alvo fino, aumentando assim a exatidão dos resultados em virtude da redução das correções.

Amostras brutas, sólidas ou líquidas até podem ser analisadas diretamente, mas em geral, fornecem resultados não muito satisfatórios devido a um limite de detecção maior. Tais amostras devem ser preparadas na forma de uma solução homogênea ou de um pó fino e homogêneo ao nível de microgramas. O pó pode ser comprimido e transformado numa pastilha espessa e homogênea.

O preparo de amostras líquidas, para análise pelo método PIXE, consiste em depositar e secar a solução com o material suspenso ou dissolvido num substrato adequado, eliminando-se o solvente. Tecnicamente, tal processo é denominado pré-concentração (Kivits et al., 1979). Os métodos mais conhecidos e empregados são impregnação de papel de filtro, dissolução ultra-sônica, liofilização, LTA e micropipetagem.

Impregnação de papel de filtro é o método mais rápido visto que consiste simplesmente em impregnar a solução, em geral pré-concentrada, no substrato (papéis de filtro) e deixá-lo secar por evaporação livre. Tal método serve para dar uma primeira e grosseira informação sobre a amostra, isto ocorre em virtude do alvo assim formado ser inhomogêneo devido ao efeito cromatográfico que forma grandes cristais na borda da gota. Vale ressaltar ainda, que o substrato possui uma densidade de massa da ordem de $10\text{mg}/\text{cm}^2$, o que não permite que este seja considerado um filme fino para análises PIXE (Tabacniks, 2005).

A dissolução ultra-sônica consiste basicamente na nebulização do líquido (empregando um nebulizador ultra-sônico) e evaporação das gotículas formadas numa câmara de ar seco, o aerossol gerado é então coletado em filtros de polícarboneto

(Nucleopore com 10^8 poros/cm² de 0.4 μ m de diâmetro). Com tal nebulização é possível obter nanopartículas de aproximadamente 30 a 3 nm de diâmetro. Trata-se de um método que resulta em amostras homogêneas e finas, mas que além de necessitar de amostras com volumes relativamente grandes ($\sim$ 5ml), demanda um certo tempo na preparação de cada amostra ($\sim$ 50 min) (Hansson et al., 1984).

A liofilização consiste na remoção da água por sublimação do gelo. Tal método se divide em três etapas: na primeira o material é congelado, a seguir a água é sublimada sob pressão reduzida, e, numa terceira etapa, o vapor de água é removido pelo sistema de vácuo. Para isto é necessário que a pressão de sublimação seja maior que a pressão ambiente, em uma determinada temperatura do gelo. Esta técnica, na área biomédica, preserva as estruturas celulares e fibras, assim como dos componentes químicos. O material liofilizado se apresenta na forma de pequenos blocos maciços, que triturados, geram um pó homogêneo e fino (abaixo de 10 μ m de diâmetro), podendo ser diretamente analisados como um filme fino sobre um substrato ou, dependendo do volume, produzir pastilhas auto-sustentáveis a partir da compressão do material. Tal técnica reduz em até 100 vezes a massa da amostra (Kupila-Rantala et al., 1993, Malmqvist et al., 1995).

LTA (Low Temperature Ashing) promove a redução da matriz orgânica (ou queima), sem aquecer a amostra e, portanto sem risco de perda de elementos constituintes voláteis a temperaturas mais elevadas. O método consiste em produzir num campo eletromagnético de alta frequência, uma atmosfera de oxigênio molecular. A corrente gasosa de átomos de oxigênio altamente reativos reage com a amostra e oxida seus componentes, especialmente o carbono, formando CO₂, que é extraído pelo sistema de vácuo. Com a redução da matriz obtemos um aumento da concentração dos elementos de interesse para análise. Logo a “queima” do carbono é suficiente para minimizar a água existente na amostra sem perder os elementos a serem analisados. LTA permite a redução de cerca de 30 vezes a massa da amostra (Gocłowski et al., 1984; Maenhaut et al., 1984).

Micropipetagem consiste na deposição de um volume entre 5 e 10 μ l de uma amostra líquida sobre um substrato plástico. A gota pipetada é evaporada em dissecador a vácuo, isto evita que se formem cristais demasiadamente grandes, excedendo assim o limite de alvo fino. Tal método é relativamente rápido e fornece resultados precisos com um limite de detecção satisfatório (Tabacniks, 1991).

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem três objetivos distintos e relacionados:

- 1) Desenvolver metodologia para preparação e análise elementar de bio-materiais e líquidos em geral, com limites de detecção menores que 1ng/g (sub-ppb) pelos métodos PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) e STXRF (*Synchrotron Total reflection X-ray Fluorescence*);
- 2) Comparar os limites de detecção para amostras de água analisadas pelos métodos PIXE e STXRF;
- 3) Colaborar com o Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – NBQ da UNIOESTE para estudo da qualidade da água e contaminação por metais pesados do Rio Toledo, afluente do Rio São Francisco e principal fonte de água potável da cidade de Toledo, oeste do estado do Paraná (24°43'S; 53°44'W).

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem três objetivos distintos e relacionados:

- 1) Desenvolver metodologia para preparação e análise elementar de bio-materiais e líquidos em geral, com limites de detecção menores que 1ng/g (sub-ppb) pelos métodos PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) e STXRF (*Synchrotron Total reflection X-ray Fluorescence*);
- 2) Comparar os limites de detecção para amostras de água analisadas pelos métodos PIXE e STXRF;
- 3) Colaborar com o Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – NBQ da UNIOESTE para estudo da qualidade da água e contaminação por metais pesados do Rio Toledo, afluente do Rio São Francisco e principal fonte de água potável da cidade de Toledo, oeste do estado do Paraná (24°43'S; 53°44'W).

4 METODOLOGIA

4.1 *Fundamentos Teóricos de Espectroscopia de Raios X*

As técnicas utilizadas neste trabalho baseiam-se essencialmente na espectroscopia de raios X, ou seja, na análise elementar de amostras por detecção dos raios X característicos.

A espectroscopia de raios X é um método não destrutivo para análise da composição química elementar de sólidos e líquidos. Este método é geralmente aplicado para a determinação de elementos com número atômico igual ou maior que 13 (Al). Amostras sólidas finas (espessura $< 1\text{mg/cm}^2$) são ideais para a análise, mas amostras grossas e líquidas também podem ser analisadas sem grandes dificuldades.

A espectroscopia de raios X consiste em excitar os átomos de uma amostra e registrar os raios X característicos emitidos por esses átomos na desexcitação. Trata-se de um método qualitativo e quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos (número de raios X detectado por unidade de tempo) emitidos pelos elementos químicos constituintes de uma amostra.

A excitação dos elementos químicos é resultado da incidência de um feixe sobre a amostra. Este pode ser um feixe de luz produzido por uma fonte de raios X como tubos geradores e fonte síncrotron ou mesmo um feixe de partículas aceleradas como elétrons, íons e prótons. A interação resultante da incidência de um feixe sob um determinado material pode produzir vários fenômenos físicos³.

Para que ocorra a excitação, ou seja, a ejeção de um elétron das camadas mais internas do átomo, a energia mínima empregada por um feixe de partículas incidente, deve ser maior que a energia de ligação do elétron nesta camada. Tal energia é chamada de energia de ligação eletrônica ou corte de absorção (Figura 4.1 a)

Esta energia pode ser calculada, de modo aproximado, a partir da teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio, seguido das considerações de Moseley. O cálculo

³ Fenômenos físicos relacionados com a interação da radiação no material da amostra apresentados no apêndice A.

aproximado da energia de ligação (E) para os elétrons que se encontram nas camadas K e L dos átomos de um elemento é obtido pela seguinte equação:

$$E = \frac{m.e^4(Z-b)^2}{8.\varepsilon_0^2.h^2.n^2} \quad (4.1)$$

onde m é a massa do elétron em repouso ($9,11.10^{-31}$ kg), e a carga do elétron ($1,6.10^{-19}$ C), Z o número atômico, b o coeficiente de blindagem devido aos elétrons remanescentes nas camadas ($b=1$ para as transições na camada K e $b \sim 7,4$ para as transições na camada L), ε_0 a permissividade elétrica no vácuo ($8,8534.10^{-12}$ C/N.m²), n o número quântico principal e h a constante de Planck ($6,625.10^{-34}$ J.s).

Considerando que 1 eV é igual a $1,6.10^{-19}$ J e fazendo as devidas substituições:

$$E = 13,56 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (4.2)$$

A desexcitação do átomo ocorre quando elétrons de camadas superiores realizam um salto quântico com intuito de preencher as vacâncias criadas na excitação eletrônica. Cada salto quântico é uma transição eletrônica que constitui uma perda de energia para o elétron, esta energia característica e bem definida para cada elemento é liberada na forma de um fóton de raios X (Figura 4.1 b), que por sua vez, é captado por um detector de estado sólido posicionado adequadamente.

Figura 4. 1 – a) Energia de ligação (ou corte de absorção) dos elétrons nas camadas K,L e M em função do número atômico; b) Esquema ilustrativo da emissão de raios X característico devido a um átomo excitado por um feixe de partículas.

A energia característica dos raios X emitidos depende da diferença de energia de ligação entre os dois níveis quânticos envolvidos na transição. Portanto a energia do raios X emitido é aproximadamente proporcional a Z^2 do elemento excitado.

$$E_x = E_i - E_f \quad (4.3)$$

onde E_x é a energia do raios X emitido, E_i a energia no nível inicial e E_f a energia no nível final.

A desexcitação do átomo resulta na emissão de linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades são relacionadas à concentração do elemento na amostra. Os fótons emitidos nestas transições constituem os *raios X característicos* cujas frequências são típicas do elemento emissor. O espectro destes raios X é constituído principalmente pelas linhas K. A classificação empregada deve considerar também os subníveis por onde os elétrons se distribuem. As energias destes subníveis são

próximas, mas não iguais, conforme pode ser visto no diagrama de níveis energéticos (Figura 4.2 a).

Figura 4. 2 – a) Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições dos elétrons que proporcionam as emissões de raios X. As diferenças de energia entre as camadas correspondem às energias de transições (adaptado Jeffrey B. et al); b) Exemplo de espectro obtido pela emissão de raios X característico. Este é um espectro característico do método PIXE.

A quantidade de energia de cada camada varia de maneira discreta com o número atômico e mesmo quando o número atômico muda somente de uma unidade a diferença de energia entre as camadas sofre uma variação. Para cada camada os elétrons de um átomo ocupam níveis de energia específicos, conforme ilustrado na Figura 4.2 a e estes níveis de energia de cada átomo são descritos pelos números quânticos. O arranjo dos elétrons em um átomo segue o princípio de exclusão de Pauli que enuncia: em um átomo multieletrônico nunca pode haver mais de um elétron ocupando o mesmo estado quântico.

Em suma, um experimento de espectroscopia de raios X tem as seguintes etapas (Figura 4.3):

Figura 4. 3 - Esquema genérico de um experimento de espectroscopia de raios X.

A amostra é irradiada com a incidência de um feixe (raios X ou partículas). Elementos presentes nesta amostra são excitados e após isto, estes decaem, emitindo assim raios X característicos. Tais raios emitidos por elementos presentes na amostra, incidem em um detector cuja eletrônica associada permite “classificá-los” de acordo com sua energia. O sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos, provenientes da etapa de detecção, em uma distribuição espectral (intensidade versus energia) denominada espectro de raios X (Figura 4.2 b). A partir desses espectros são obtidas informações sobre a presença ou não de determinado elemento na amostra, assim como também o mapeamento químico do elemento encontrado que consiste no cálculo da sua concentração.

Esta descrição despreza efeitos de reforço e absorção da radiação incidente. O efeito de reforço ocorre quando raios X emitidos pela amostra conseguem excitar outros elementos na própria amostra ($E_x >$ coeficiente de absorção). O efeito de absorção ocorre quando raios X emitidos pela amostra são absorvidos durante sua trajetória pela própria amostra.

4.2 Fluorescência de Raios X Por Reflexão Total (STXRF)

A técnica STXRF trata-se apenas de uma variante de **espectroscopia por fluorescência de raios X** (XRF), onde um feixe de luz é incidido num ângulo rasante sobre uma superfície de tal forma que ocorra reflexão total (*fig.4.4 a*).

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um certo material, pode ocorrer a refração (o feixe adentra o material) e/ou a reflexão (o feixe é refletido pela superfície). A ocorrência de cada um desses fenômenos dependerá exclusivamente do ângulo de incidência adotado. Há um ângulo limite, denominado ângulo crítico ϕ_{crit} , abaixo do qual não ocorre refração. A radiação permanece no plano da interface superfície-meio. Este ângulo pode ser obtido a partir da seguinte equação (Nascimento, 1999):

$$\phi_{crit} = \frac{e \cdot h}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2 \cdot \pi \cdot m_e}} \quad (4.4)$$

onde e representa a carga elétrica do elétron ($4,8 \cdot 10^{-10}$ ues), E a energia da radiação (erg), h a constante de Planck ($6,625 \cdot 10^{-27}$ erg. s), n_e a densidade eletrônica do material (elétrons/cm³) e m_e a massa do elétron ($9,11 \cdot 10^{-28}$ g).

A densidade eletrônica do material n_e em função do seu número atômico pode ser expressa como:

$$n_e = \frac{N_a \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (4.5)$$

onde N_a é o número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹), ρ a densidade do material (g/cm³), Z é o número de elétrons em um átomo ou molécula componente do material e A representa o átomo-grama ou molécula-grama do material (g/mol).

Substituindo os valores das constantes e considerando a energia da radiação em keV, é obtido o ângulo crítico em minutos de grau:

$$\phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho Z}{A}} \quad (4.6)$$

Logo, se um feixe de radiação monoenergética incidir sobre uma superfície lisa ocorrerá reflexão total se o ângulo incidente for menor do que o ângulo crítico e, caso o ângulo incidente seja maior que o ângulo crítico, ocorrerá a refração. Caso o feixe de radiação seja policromático, contendo radiações de zero até um valor de energia E_{max} , existirá uma energia crítica E_{crit} , dada pelo inverso da equação 4.6, na qual as radiações na faixa de zero a E_{crit} sofrerão reflexão e as radiações na faixa de E_{crit} a E_{max} sofrerão refração, para um ângulo qualquer previamente estabelecido.

Num arranjo experimental de fluorescência por reflexão total, como a figura 4.4 b, o feixe incidente é refletido com uma intensidade de quase 100%, visto que este, praticamente, não adentra no substrato. Sendo assim, os espalhamentos devido aos efeitos Rayleigh e Compton, no substrato usado para suportar a amostra, serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra. Todavia, o feixe atravessa totalmente a amostra fina depositada sobre o substrato propiciando a provável excitação dos átomos constituintes da amostra.

Figura 4. 4 – a) Modelo esquemático de STXRF (adaptado de Marangoni, 2000); b) Ilustração do posicionamento da amostra em STXRF.

Como é possível notar, na análise de Fluorescência de raios X por Reflexão Total é necessário um substrato (suporte) para a deposição das amostras. Tal substrato deve ser constituído de um material quimicamente inerte e livre de impurezas, possuir uma superfície densa e uniforme, nenhum pico de fluorescência do material do substrato deve ocorrer na faixa de energia considerada e o material deve ser resistente à transferência de energia através da interface, sob as condições de operação envolvida (Matsumoto, E., 2001).

Em geral, são utilizados substratos de quartzo ou Lucite (acrílico). O quartzo apresenta algumas desvantagens significativas: a radiação fluorescente do silício existente nele impossibilita a determinação quantitativa de silício, caso exista na amostra, este substrato requer ainda polimento (Klockenkämper et al., 1992). Além disso, tal substrato tem um custo alto, logo estes costumam ser reutilizados, implicando numa limpeza cuidadosa assim como também no devido polimento. Tal limpeza, que constitui um trabalho extra, faz-se necessário, pois caso contrário, pode permanecer alguma contaminação, principalmente de Fe, Cu e Zn.

O Lucite, entretanto, apresenta um custo muito baixo, podendo assim ser utilizado apenas uma única vez e então ser descartado. Tal material é o mais empregado na análise de STXRF, não somente devido ao seu custo reduzido, mas principalmente por ele ser composto apenas pelos elementos H, C e O que, em geral, não constituem elementos de investigação, além do que, tal material pode ser produzido com superfícies suficientes lisas que não necessitam de polimento, logo se reduz o risco de contaminação (Schmitt et al., 1987). O substrato Lucite empregado é um disco de 30 mm de diâmetro com 3 mm de espessura.

Os substratos mais comumente utilizados no método STXRF são Lucite e quartzo, mas durante este trabalho, foram preparadas algumas amostras sobre os substratos Mylar e Kimfoil, para investigação e comparação do limite de detecção obtido em cada um dos substratos.

Os substratos Mylar e Kimfoil são películas finas constituídas 100% de poliéster com uma espessura de 3 μ m e 2 μ m, respectivamente. Ambos substratos possuem grande transparência e são completamente neutros em seu pH, visto serem compostos por CHO. Estes substratos não são afetados por óleos ou graxas e mantêm sua claridade,

flexibilidade e dureza até 150° C. Para ser possível utilizar Mylar e Kimfoil em STXRF, foi primariamente necessário que estes fossem muito bem esticados, pois caso contrário poderia ter uma reflexão difusa ou não ter a reflexão. Após a pipetagem e análise destas amostras foi constatado que as partículas se depositaram uniformemente sobre os filmes de poliéster (Kimfoil e Mylar) e houve uma redução no limite de detecção de um fator de 3 a 4, quando comparado com o substrato Lucite, o que torna estas amostras sobre filmes de poliéster uma opção viável para o método STXRF (Poli, et al.; 2004).

Há um fato relevante na utilização destes filmes, com uma mesma e única amostra é possível a análise pelo método PIXE e o método STXRF; evitando eventuais complicações ocasionadas pela comparação de informações advindas de duas amostras distintas, mas que necessitam ser idênticas.

4.2.1 Análise Qualitativa e Quantitativa

Normalmente uma alíquota de 5 a 50 μl da amostra digerida é colocada no centro do substrato e seca, resultando num filme fino de massa variando entre 10^{-6} e 10^{-9} gramas, com 5 mm de diâmetro, aproximadamente. Em virtude à sua diminuta espessura da amostra e a alta energia dos raios X comumente utilizados na excitação, não se observa a ocorrência do efeito de absorção e reforço, logo não há a necessidade de correção para o efeito de matriz.

Em STXRF, a concentração elementar C de um elemento i presente em uma amostra é calculada usando (Baur, 2001):

$$I_i = \alpha \cdot C_i \cdot S_i \quad (4.7)$$

onde I é a intensidade fluorescente dos raios X característicos emitidas pelo elemento i e S é a sensibilidade elementar do sistema para o elemento i . O parâmetro α inclui fatores experimentais como ângulo sólido, flutuações no gerador de raios X, detecção dos raios X e erros operacionais, como pipetagem ou posicionamento da amostra. Tal parâmetro α é simplificado quando um padrão interno é adicionando à amostra. Neste caso, o elemento utilizado como padrão interno deve ocorrer em baixíssimas ou nenhuma concentração nas amostras. Ao adicionar uma alíquota de um padrão interno a um volume V de uma amostra líquida, a concentração mensurável do elemento i será dada por:

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \frac{S_p}{S_i} C_p \quad (4.8)$$

onde C é definido como a concentração, o índice p como o elemento utilizado como padrão interno e o índice i como o elemento a ser analisado. Esta relação é independente da intensidade de radiação incidida e de possíveis incertezas experimentais ocasionadas durante a pré-concentração e micropipetagem das amostras.

A curva de sensibilidade elementar do sistema é obtida, a partir da equação 4.8, pela medida de um certo número de amostras padrão, com concentrações bem conhecidas.

4.3 PIXE

No método PIXE induz-se a emissão de raios X característicos quando uma amostra é irradiada com um feixe de partículas (prótons, íons,...) com alguns MeV de energia. Esta emissão é detectada por um detector de raios X, localizado em ângulo traseiro (Figura 4.5).

Figura 4. 5 - Esquema do método PIXE (adaptado de [http:// accept.la.asu.edu](http://accept.la.asu.edu))

Normalmente, há um absorvedor de raios X entre a amostra e o detector, que exerce uma dupla função: evita a entrada de partículas espalhadas na amostra dentro do detector e otimiza as condições experimentais para amostra analisada.

Na análise PIXE de amostras finas, o feixe de íons atravessa totalmente amostra e o substrato, portanto a espessura e a composição deste substrato é um fator relevante nos resultados obtidos.

A medida dos raios X característicos, sua identificação e quantificação permitem determinar todos os elementos da tabela periódica acima do alumínio. Logo, para minimizar os eventuais efeitos advindo do substrato, este deve ser constituído de um material “transparente” para o método PIXE, ou seja, este não deve ter, na sua composição, elementos que serão alvo de investigação nas amostras.

Os substratos comumente empregados no método PIXE são Mylar e Kimfoil. Tal utilização ocorre devido à sua resistência à energia incidente assim como também a características citadas anteriormente (item 4.2.1). Onde é definido como alvo fino aquele cuja variação de energia do feixe incidente ao atravessá-lo e a transmitância da radiação característica emitida sejam desprezíveis.

4.3.1 Análise Qualitativa e Quantitativa

O método PIXE é muito utilizado para análise de amostras sólidas, porque, geralmente, a câmara PIXE encontra-se em vácuo. No entanto, se a amostra for líquida, será necessário que esta seja preparada de tal forma que se elimine a água.

Da mesma forma que a técnica citada anteriormente, STXRF, apenas uma alíquota diminuta é necessária para análise pelo método PIXE. Também não há a ocorrência dos efeitos de reforço e absorção, não sendo assim necessária à correção para o efeito de matriz.

O número de raios X detectados, N_Z , em uma análise PIXE para alvo fino, é proporcional à quantidade D_Z da espécie química com número atômico Z presente na amostra e à carga coletada Q no alvo, da seguinte forma (Tabacniks, 1983):

$$N_Z = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_Z \cdot \frac{\xi \cdot T}{q \cdot e} \cdot Q \cdot D_Z \quad (4.9)$$

onde Ω é o ângulo sólido subtendido pelo detector, σ_Z é a secção de choque⁴ de produção de raios X característicos, ξ é a eficiência do detector, T é a transmitância para raios X dos absorvedores colocados entre a amostra e o detector, q é o estado de carga do próton, e é a carga do elétron e D_Z é a concentração elementar da espécie Z , em atm/cm². Estes

⁴ A seção de choque de produção de raios X é a probabilidade de ocorrer uma emissão de raios X característico devido ao feixe incidente.

parâmetros físicos são definidos como o Rendimento efetivo⁵ elementar R_z , expresso em $\text{cm}^2/\text{atm C}$ pela seguinte equação:

$$R_z = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_z \cdot \frac{\xi \cdot T}{q \cdot e} \quad (4.10)$$

A partir desta equação é possível expressar a concentração elementar de uma amostra fina, pela simples relação:

$$C_z = \frac{1}{R_z} \left[\frac{N_z}{Q} \right] \cdot \frac{A_f}{V} \quad (4.11)$$

onde N_z é a área da linha espectral $K\alpha$ do elemento, Q é a carga coletada no alvo em μC , R_z é o rendimento efetivo dos raios X $K\alpha$, A_f é a área coberta pelo feixe no alvo em cm^2 , e V é o volume de amostra depositada no alvo em ml.

Ambas as técnicas descritas acima possibilitam, com apenas a irradiação de uma amostra, a medida de vários elementos simultaneamente, visto que tais métodos são sensíveis a todos os elementos da tabela periódica acima do alumínio. As massas necessárias para a análise são muito reduzidas (da ordem de 1 ng). Além disso, o bombardeamento, em geral, não destrói a amostra que pode ser aproveitada posteriormente ou analisada em microscópio.

⁵ Rendimento efetivo, também conhecido como Fator de Resposta, é uma característica do particular arranjo experimental sendo único para uma dada linha espectral "i" do elemento "j". (Tabacniks, 1983).

4.4 Limite mínimo de detecção (LMD)

Todo espectro de raios X apresenta um fundo aproximadamente contínuo sob os picos dos elementos presentes na amostra. Tal linha resulta, principalmente, de interações da radiação espalhada pela amostra com o detector e ainda da própria emissão característica dos elementos constituintes da amostra. Portanto, a medida de uma linha de raios X sempre envolve a integral de um pico sobre um fundo contínuo⁶.

Cada pico no espectro de raios X corresponde à soma de duas áreas, uma devido à intensidade de radiação de raios X característico e outra devido ao fundo contínuo ou *background*, como é comumente chamado.

O limite mínimo de detecção *LMD* para cada elemento é extraído aplicando-se o critério de que o desvio padrão da intensidade da linha espectral deve ser maior que três vezes a raiz quadrada da intensidade do *background*, segundo a equação:

$$LDM \geq 3\sqrt{BG} \quad (4.12)$$

onde $\sqrt{BG}$ é a soma do fundo contínuo sob a largura à meia altura (*FWHM*) para cada linha espectral.

Figura 4. 6 Esquema de pico sobre o fundo contínuo (BG) usado na determinação do limite de detecção

A definição acima corresponde à probabilidade de 0,25% da detecção falsa de um pico, este é um dos critérios mais aceito (Currie, 1968). Este limite mínimo de detecção fornece um valor limite, abaixo do qual é improvável, estatisticamente, fazer qualquer detecção.

⁶ O modelo de um espectro é apresentada no Apêndice C.

5 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO

5.1 Amostras Padrão

As amostras padrão para cada período de máquina foram preparadas sob diferentes condições no que tange as concentrações do padrão interno ítrio.

No primeiro período de máquina, as amostras padrão foram preparadas em laboratório com cinco concentrações diferentes (1,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 8,25 ppm) de uma solução multielementar contendo os elementos Mn, Fe, Cu, Zn e Sr. Essas amostras eram constituídas de um composto (Mn+Fe+Cu+Zn+Sr), onde todos os elementos acrescentados possuíam a mesma concentração (Tabela 5.1). Ao todo, foram preparadas dez amostras, duas para cada uma das concentrações. Nestas amostras o padrão interno ítrio foi introduzido na mesma concentração que os outros elementos utilizados.

Tabela 5. 1 –Amostras padrão utilizadas no primeiro período do sistema STXRF

composto	elemento	padrão 1 e 2	padrão 3 e 4	padrão 5 e 6	padrão 7 e 8	padrão 9 e 10
Mn+Fe+ Cu+Zn+Sr	Mn	1 ppm	3 ppm	5 ppm	7 ppm	8,25 ppm
	Fe	1 ppm	3 ppm	5 ppm	7 ppm	8,25 ppm
	Cu	1 ppm	3 ppm	5 ppm	7 ppm	8,25 ppm
	Zn	1 ppm	3 ppm	5 ppm	7 ppm	8,25 ppm
	Sr	1 ppm	3 ppm	5 ppm	7 ppm	8,25 ppm

No segundo período de máquina, também foram empregadas dez soluções padrões multielementares contendo os elementos S, Cl, K, Cr, Cu, Zn, Ga, Br, Ba, Pb, com concentrações na faixa de 2 ppm até 20 ppm (Tabela 5.2). Nestas amostras o padrão interno ítrio foi introduzido sempre na concentração de 11,6 ppm, independente das concentrações dos outros elementos. Nenhuma amostra padrão empregada possui certificado, todas foram preparadas em laboratório.

Tabela 5. 2 – Amostras padrão utilizadas no segundo período do sistema STXRF

composto	elemento	conc.(ppm)
Ga	Ga	3,1
CuSO ₄ .7(H ₂ O)	Cu	4,5
	S	2,3
KBr	K	2,8
	Br	7,0
(CH ₃ CO ₂) ₂ Pb	Pb	6,8
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	S	5,7
K ₂ Cr ₂ O ₇	K	4,5
	Cr	5,9
BaCl ₂	Ba	6,0
	Cl	3,1

composto	elemento	conc.(ppm)
Cu+Zn+Pb	Cu	5,0
	Zn	5,0
	Pb	5,0
Cu+Zn+Pb	Cu	10,0
	Zn	10,0
	Pb	10,0
Cu+Zn+Pb	Cu	20,0
	Zn	20,0
	Pb	20,0

A partir da análise dessas amostras padrão foi obtida a curva de sensibilidade relativa ao padrão interno ítrio para sistema.

5.2 *Origem das Amostras*

Na região Oeste do Paraná, o rio Toledo (~2200 km² de área e 150 km de extensão) constitui uma importante bacia hidrográfica localizada no município de Toledo, que vem sofrendo um processo de degradação decorrente de ações antropogênicas, no qual foram detectadas incidências de metais pesados, agrotóxicos e coliformes fecais e totais.

As amostras utilizadas neste trabalho constituem uma colaboração para um projeto temático intitulado “Caracterização das Principais Fontes de Poluição e a Situação Atual da Qualidade da Água do Rio Toledo” cujo objetivo principal é caracterizar e monitorar os elementos-traço presentes na água de rio em vários pontos ao longo do rio Toledo, além de fornecer informação valiosa dos níveis da poluição por metais pesados.

Foi coletado mensalmente 1 litro de água superficial do rio, durante um ano, entre dezembro 2001 e novembro 2002, usando garrafas de polietileno. As garrafas de polietileno foram previamente lavadas em ácido nítrico diluído e água deionizada. As amostras de água foram coletadas em sete diferentes pontos ao longo do rio, desde a nascente até sua foz no rio São Francisco.

Os locais pertinentes aos pontos de coleta são:

Ponto 1: localizado perto da Vila São Luis Oeste, onde fica a nascente do rio Toledo, uma zona rural do município.

Ponto 2: encontra-se a cinco quilômetros do ponto 1, estando antes do córrego do Guarani.

Ponto 3: situado imediatamente depois do córrego do Guarani, que constitui o principal afluente do rio Toledo e provavelmente a principal fonte de contaminação devido às intensas atividades agrícolas, suinícolas e piscícolas ao seu redor.

Ponto 4: perto da estação de captação de água da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), encontrando-se a quatro quilômetros rio abaixo do ponto 3, dentro do perímetro urbano da cidade de Toledo, onde se encontra uma variedade de resíduos de águas domésticas.

Ponto 5: zona industrial, localizada na extremidade final do rio de Toledo e antes do rio São Francisco.

O mapa da bacia hidrográfica do rio Toledo com os pontos de coleta em detalhes é apresentado a seguir, na Figura 5.1.

Figura 5. 1 - Bacia hidrográfica do rio Toledo.

5.2.1 Preparação das Amostras

No Laboratório de Análises Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (LAA - UNIOESTE) a cada amostra de água de rio foram adicionados 3 ml de ácido nítrico, ajustando o pH a 2, de modo a preservar as amostras. Com o intuito de melhorar o limite de detecção, foi feita a pré-concentração das amostras, reduzindo-se a um quinto o seu volume através de evaporação a 85 °C. Em total foram acondicionadas 60 amostras pré-concentradas em frascos de âmbar de 50 ml e mantidas refrigeradas. Foram preparados também brancos da água deionizada e dos reagentes utilizados,

usando-se o mesmo procedimento descrito acima, de modo a fazer a subtração posterior das possíveis contaminações introduzidas.

Com o intuito de fazer as normalizações e correções nos métodos de medidas de PIXE e STXRF, foi adicionado um padrão interno de ítrio às amostras. Em cada 10 ml da amostra, foram adicionados 10 μ l da solução padrão de ítrio. A solução padrão utilizada foi 11,6. 10³ μ g.ml⁻¹ de ítrio, o que resultou em uma concentração de ítrio na amostra igual a 11,6 μ g.ml⁻¹.

No Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do Instituto de Física da USP (IFUSP) foi concluída a preparação das amostras. Esta última etapa foi dividida em duas fases de preparação, uma para os substratos de Mylar e Kimfoil e outra para o substrato de Lucite, realizadas simultaneamente.

Os substratos de Mylar e Kimfoil⁷ foram preparados da seguinte forma: (1) sobre um vidro, devidamente limpo, foi muito bem esticado os substratos, Kimfoil e Mylar prendendo as bordas com fita adesiva; (2) foram colados anéis de plástico de 2,5 mm de diâmetro já limpos sobre os substratos; (3) recortaram-se com lâmina cirúrgica os anéis, de maneira a obter uma superfície bem esticada sobre o anel. Os discos de acrílico, Lucite, foram lavados com o auxílio de um ultra-som e posteriormente secos.

Após ambos os substratos prontos, uma alíquota de 5 μ l das amostras foi pipetada sobre estes simultaneamente, deixando-os secar a temperatura ambiente dentro de uma mesa de fluxo laminar. Após a secagem, todas as amostras encontravam-se prontas (Figura 5.2) e devidamente armazenadas em recipientes plásticos confeccionados exclusivamente para este fim, aguardando a análise pelos métodos PIXE e STXRF.

Figura 5. 2 – amostras prontas para análise pelos métodos PIXE e STXRF a) Mylar ; b) Lucite

⁷ As amostras de Kimfoil possuem duplicatas, pois uma foi analisada por STXRF e a outra por PIXE.

5.3 Instrumentação

5.3.1 STXRF

As medidas por STXRF foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP (Figura 5. 3).

Figura 5. 3 - Foto da linha XRF - D09B (LNLS – Campinas)

O anel de armazenamento de elétrons com 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro proporciona uma energia aos elétrons de 1,37 GeV, onde a corrente é em torno de 100 mA e a frequência de revolução dos elétrons neste anel é de 3,2 MHz. O campo magnético do ímã defletor D09B é da ordem de 1,65 T. O posicionamento das amostras é feito com o auxílio de um sistema semi-automático que permite uma movimentação tridimensional.

As amostras foram irradiadas sequencialmente, Lucite, Kimfoil e Mylar, com um feixe policromático (branco) de radiação síncrotron com energia entre 3 e 12 keV. O fluxo de fótons na amostra a 8 keV é 4×10^9 fótons/s. A fluorescência de raios X característica de cada amostra foi captada por um detector de Si(Li) com resolução de 160 eV na energia de 5,9 keV associado a um colimador de tântalo. Um sistema de aquisição

de dados transforma os pulsos elétricos provenientes do detector em um espectro de fluorescência, isto é, um espectro de energia *versus* intensidade. O tempo de irradiação utilizado para cada amostra foi de 300 segundos (Pérez, 1999).

5.3.2 PIXE

A estação de análise PIXE, como mostrada na foto abaixo, consta de uma câmara de alto vácuo, projetada e construída especialmente para análise de aerossóis.

Figura 5. 4 - Foto da estação PIXE – LAMFI (USP-SP)

Esta estação é composta de um porta-amostra linear parcialmente automatizado com capacidade para 18 discos de 25 mm de diâmetro, com controles-XY manuais e externos. Dispõe-se de dois detectores de raios X tipo Si(Li), com eletrônica de controle, de aquisição de espectros e de integração de carga. Os espectros são acumulados em buffer-multicanal conectado a um microcomputador pessoal tipo IBM-PC

As análises das amostras foram feitas usando um feixe de prótons com energia de 2,39 MeV, gerado por um acelerador do tipo Pelletron-Tandem, modelo 5SDH, com "stripper" gasoso (Nitrogênio), e 1,7MeV de tensão máxima.

A coleta de dados com o método PIXE é feita com dois detectores de raios X tipo Si(Li) com resolução de 145 eV e de uma eletrônica de controle de aquisição de espectros e de integração de carga. Na frente dos detectores de Si(Li) foram colocados absorvedores de raios X, um deles de berílio com 50 μm de espessura para bloquear os prótons retro-espalhados e o outro de Mylar com 200 μm de modo a melhorar o limite de detecção da técnica PIXE para elementos com $E_x > 5 \text{ keV}$. Os pulsos elétricos gerados pelos detectores foram amplificados e tratados em eletrônica nuclear padrão. O analisador multicanal acumula os sinais elétricos num buffer-multicanal, composto de linhas de raios X dos elementos presentes na amostra. O tempo de aquisição de cada espectro foi de 600 segundos. (Tabacniks, 2000).

Após a aquisição dos dados, a análise dos espectros obtidos pelas duas as técnicas é feita com o auxílio programa AXIL⁸, disponível e amplamente utilizado no LAMFI. O programa AXIL é um entre outros programas, próprio para análise de espectros de raios X em virtude de possuir um suficiente banco de dados contendo informações sobre a energia e intensidade das linhas espectrais de todos os elementos químicos.

⁸ P. Van Espen, K. Janssens, and I. Swenters, AXIL X-Ray Analysis software. Canberra Packard, Benelux.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 STXRF

6.1.1 Sensibilidade do Sistema

A técnica STXRF permite a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos utilizando-se de soluções padrões elementares contendo esses elementos em baixa concentração, de 1 a 20 ppm. A partir dessas soluções padrões podem ser obtidas as curvas de sensibilidade elementar para as linhas K e para as linhas L.

As possíveis flutuações das concentrações dos padrões elementares podem ser corrigidas empregando a resposta do sistema para cada elemento em função das várias concentrações do padrão interno. A partir da equação 4.8 é possível definir a função resposta do sistema, também chamada de sensibilidade relativa (S_r) como:

$$S_r = \frac{R_z}{C_i} \quad (6.1)$$

onde:

$$R_z = \frac{I_i}{I_p} \cdot C_p \quad \text{e} \quad S_r = \frac{S_i}{S_p}$$

parâmetros já definidos (seção 4.2.1)

Com as amostras padrão do primeiro período de máquina (item 5.1), foram calculadas, utilizando a equação 6.1, as sensibilidades relativas S_r de cada elemento, para a linha K. Como havia duas amostras para cada concentração foi obtido o valor médio das intensidades relativas e ao final a média total destas sensibilidades conforme mostrado na Tabela 6.1.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 6. 1 - Sensibilidades relativa S_r dos elementos presentes nas amostras padrão do primeiro período de máquina.

Z	Elemento	1 ppm	3 ppm	5 ppm	7 ppm	8,25 ppm	media	des pad
25	Mn	0,26 (3)	0,29 (3)	0,26 (4)	0,25 (3)	0,29 (2)	0.27	0.02
26	Fe	0,40 (5)	0,44 (2)	0,39 (6)	0,36 (4)	0,41 (2)	0.40	0.03
29	Cu	0,58 (7)	0,63 (6)	0,58 (9)	0,55 (5)	0,62 (2)	0.59	0.04
30	Zn	0,59 (7)	0,63 (6)	0,58 (9)	0,55 (5)	0,63 (2)	0.60	0.04
38	Sr-K	0,17 (3)	0,16 (3)	0,16 (2)	0,17 (2)	0,1540 (5)	0.16	0.01
38	Sr-L	0,0032 (4)	0,004 (2)	0,003 (1)	0,0019 (3)	0,003 (1)	0.0030	0.0009
39	Y	1,0 (2)	1,00 (1)	1,0 (1)	1,0 (1)	1,000 (4)	1.000	n.a.

* a notação empregada: $0,0x (y)$ equivale a $0,0x \pm 0,0y$ onde y é a incerteza estatística absoluta propagada.

Uma vez que as medidas obtidas não são independentes, ou seja, existe uma correlação na preparação das amostras assim como também no método de análise, foi utilizado o cálculo convencional de média e desvio padrão para a obtenção dos resultados.

Os dados da Tabela 6.1 foram plotados em um gráfico na Figura 6.1. para a determinação da curva de sensibilidade.

Figura 6. 1 - Sensibilidade relativa ao ítrio para a linha K considerando a razão entre as concentrações do elemento i e do padrão interno ítrio igual 1.

No caso da concentração de ítrio (C_p) ser igual à do elemento i (C_i), conforme se “acreditava”, a razão das concentrações é igual a 1, o que ocasiona uma descontinuidade no gráfico, entre os elementos com $Z=38$ e $Z=39$, que não deveria ocorrer (Figura 6.1).

Desde de que os absorvedores usados tenham baixo número atômico ($Z \geq 11$) a continuidade da curva de sensibilidade relativa é assegurada devido as propriedades atômicas das camadas internas (energia de ligação e secção de choque) e os coeficientes de absorção visto que estes são funções que variam monotonamente com a energia de radiação. Uma possível solução para tal descontinuidade foi obtida utilizando $C_i/C_p = 0,1$, que permitiu o ajuste de uma curva lisa (Figura 6.2).

Figura 6. 2 Sensibilidade relativa para a linha K considerando a razão entre as concentrações do elemento i e do padrão interno ítrio igual 0,1.

Por alguma razão desconhecida o padrão interno ítrio foi adicionado em concentrações dez vezes maiores que o registrado. A correção proposta foi confirmada com os dados obtidos no segundo período de máquina.

Seguindo o mesmo procedimento do primeiro período, as amostras padrão do segundo período de máquina (item 5.1), foram calculadas, utilizando a equação 6.1, as sensibilidades relativas S_r de cada elemento em cada amostra (Tabela 6.2). A única diferença entre os dois períodos foi que no primeiro a concentração do padrão interno ítrio variava de acordo com as amostras enquanto que no segundo período a concentração era fixa (11,6 ppm) para todas as amostras.

Tabela 6. 2 - Sensibilidades relativa S_r dos elementos presentes nas amostras padrão do segundo período de máquina.

Amostra	Elemento	Z	Sr
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Y}$	S	16	0,07 (2)
	Y	39	1,000 (4)
$\text{CuSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O}) + \text{Y}$	S	16	0,09 (5)
	Cu	29	4,562 (6)
	Y	39	1,000 (7)
$\text{BaCl}_2 + \text{Y}$	Cl	17	0,16 (1)
	Ba	56	0,522 (7)
	Y	39	1,000 (2)
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Y}$	K	19	0,55 (1)
	Cr	24	2,609 (3)
	Y	39	1,000 (7)
$\text{KBr} + \text{Y}$	K	19	0,548 (6)
	Br	35	3,530 (3)
	Y	39	1,000 (3)
$\text{Ga} + \text{Y}$	Ga	31	5,884 (3)
	Y	39	1,000 (3)
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} + \text{Y}$	Pb	82	1,262 (7)
	Y	39	1,000 (9)

Amostra	Elemento	Z	Sr
Cu+Zn+Pb+Y 5 ppm	Cu	29	6,139 (8)
	Zn	30	6,201(8)
	Pb	82	1,46 (1)
Cu+Zn+Pb+Y 10 ppm	Y	39	1,00 (1)
	Cu	29	6,364 (2)
	Zn	30	6,431 (2)
	Pb	82	1,554 (2)
Cu+Zn+Pb+Y 20 ppm	Y	39	1,000 (3)
	Cu	29	6,625 (6)
	Zn	30	6,749 (6)
	Pb	82	1,539 (7)
	Y	39	1,000 (9)

Com os dados da Tabela 6.2 foi obtido o valor médio da sensibilidade relativa para cada elemento (Tabela 6.3). A partir destes valores juntamente com os dados obtidos no primeiro período para a razão das concentrações elemento/ítrio igual a 0,1 é determinada curva de sensibilidade relativa do sistema para a linha $K\alpha$ (Figura 6.3). O sistema de detecção não observa as transições relativas as linhas K e sim as relativas as linhas L para os elementos Ba e Pb, logo estes elementos foram utilizados para a obtenção da sensibilidade do sistema para a linha $L\alpha$.

Tabela 6. 3 – Valor médio da sensibilidades relativa S_r dos elementos presentes nas amostras padrão do segundo período de máquina.

Elemento	Z	S_r médio
S	16	0,074 (2)
Cl	17	0,16 (1)
K	19	0,548 (1)
Cr	24	2,609 (3)
Cu	29	5,9 (9)
Zn	30	6,5 (3)
Ga	31	5,884 (3)
Br	35	3,530 (3)
Y	39	1,00
Ba	56	0,522 (7)
Pb	82	1,5 (1)

Figura 6. 3 - Curva da sensibilidade relativa para as linhas $K\alpha$ obtida a partir dos dados dos dois períodos de máquina.

O sistema SR-STXRF foi o mesmo empregado em ambos os períodos, logo era esperado que as curvas de sensibilidade relativa fossem semelhantes ou até mesmo idênticas.

A partir de um ajuste polinomial de ordem três sobre a curva, foi determinada a equação que relaciona a sensibilidade relativa (S_r) com o número atômico (Z) do elemento para linha $K\alpha$:

$$S_r = \sum_{n=0}^3 A_n Z^n \quad (6.2)$$

Tabela 6. 4 Parâmetros do ajuste polinomial para as linhas $K\alpha$.

Parâmetro	
A_0	$-6,3 \pm 0,9$
A_1	$0,39 \pm 0,10$
A_2	$0,0027 \pm 0,0039$
A_3	$8,0 \cdot 10^{-5} \pm 4,7 \cdot 10^{-5}$

A partir do ajuste polinomial foi determinada a curva de sensibilidade para o sistema utilizado no método STXRF (Figura 6.4).

Figura 6. 4 - Curva ajustada da sensibilidade relativa (S_r) para as linha $K\alpha$. A curva tracejada para linha $L\alpha$ é um “guia de olho”.

A curva tracejada de sensibilidade relativa para a linha $L\alpha$ não possui um ajuste, pois foi determinada com apenas três pontos. Mas o principal ponto de interesse é o

chumbo (Pb) e para este foi obtida uma sensibilidade relativa estatisticamente, cujo o valor está na Tabela 6.3.

6.1.2 Limite Mínimo de Detecção (LMD)

O Limite Mínimo de Detecção para STXRF foi obtido a partir do ajuste da área abaixo do pico (FWHM) de cada elemento de interesse nos espectros de raios X característicos, conforme descrito anteriormente (seção 4.4). Tal limite pode ser expresso como uma concentração elementar (ppm) a partir da concentração mensurável C_i (equação 4.8) da seguinte forma (Klockenkämper et al, 1995):

$$C_{LMD} = \frac{3\sqrt{BG}}{I_p} \cdot \frac{C_p}{S_r} \quad (6.4)$$

Devido principalmente a resolução do detector de Si(Li), o limite de detecção cresce demasiadamente para elementos com $Z < 13$, ou seja, elementos com número atômico abaixo do alumínio.

Utilizando a equação 6.4 o limite mínimo detectável para cada elemento i foi obtido com os dados das intensidades do *background*. O *background* adotado foi a integral entre os limites definidos pela largura a meia altura do pico correspondente a intensidade do elemento (FWHM).

A estimativa da curva do limite de detecção para as linhas K de amostras de água foi obtida a partir do espectro que corresponde ao ponto cinco e coleta nove do lote de amostras das águas do rio Toledo. Para este limite foi utilizada a amostra micropipetada sobre o substrato de Lucite, visto que tal substrato é o comumente utilizado no método STXRF.

Figura 6. 5 –Estimativa do Limite Mínimo de Detecção para a linha K, utilizando STXRF, com radiação síncrotron, para água de rio.

Como é possível observar o limite mínimo de detecção vai de 0,2 a 0,0004 ppm, para elementos que se encontram na faixa compreendida entre o Al e o Sr. O melhor limite de detecção está ao redor dos elementos próximos ao Zn, com exceção para o Fe. O limite do Fe aparece fora da curva em virtude de o Fe ser um elemento muito presente em todos os equipamentos usados durante a análise, o que ocasiona ligeiro aumento de fundo na região do espectro por ele compreendido.

6.2 PIXE

6.2.1 Rendimento Efetivo

O rendimento efetivo ou fator de resposta para alvo fino é uma característica do particular arranjo empregado, conforme comentado anteriormente (secção 4.3.1).

A curva de rendimento efetivo⁹ (R_Z) empregado neste trabalho foi a mesma que é empregada pelo próprio laboratório LAMFI. Tal curva, calibrada a cada alteração do arranjo experimental, é determinada com um ajuste de um modelo físico que compreende a secção de choque de produção de raios X (Johansson, e Johansson, 1976; Tabacniks, 1995), os filtros de raios X e o detector de Si(Li) (Tabacniks, 1983).

6.2.2 Limite Mínimo de Detecção (LMD)

Para os espectros PIXE, o limite de detecção de vários elementos foi extraído aplicando o critério que o desvio padrão da intensidade da linha espectral deve ser maior que três vezes a raiz quadrada das contagens do fundo (seção 4.4) e é estimado pela equação:

$$LD_Z = \frac{1}{R_Z} \left[\frac{3 \times \sqrt{BG_Z}}{Q} \right] \cdot \frac{A_f}{V} \quad (6.3)$$

onde BG_Z é a área do fundo embaixo da área da linha espectral $K\alpha$, A_f é a área coberta pelo feixe no alvo em cm^2 , e V é o volume de amostra depositada no alvo em ml.

Adotando o mesmo critério do item 6.1.2 para a determinação da intensidade do *background* e utilizando a equação 6.3 foi obtido limite mínimo detectável para cada elemento i . O espectro usado na obtenção deste limite corresponde à mesma amostra que foi utilizada para a determinação do limite do STXRF, ou seja, a coleta nove do ponto cinco.

⁹ Curva de Rendimento Efetivo (R_Z) no Apêndice D.

Figura 6. 6 - Estimativa do Limite Mínimo de Detecção para a linha K, utilizando PIXE, com um feixe de prótons com energia de 2,39 MeV, para água de rio.

A partir do gráfico é possível observar que o limite mínimo de detecção para amostras de água analisadas pelo método PIXE vai de 0,01 a aproximadamente 0,09 ppm, para elementos que se encontram na faixa compreendida entre o Al e o Sr. Para o método PIXE, o melhor limite de detecção também se encontra ao redor dos elementos próximos ao Zn, com exceção para o Fe. O limite do Fe também aparece fora da curva devido aos mesmos motivos já citados, ou seja, em virtude de o Fe ser um elemento presente nos equipamentos usados durante a análise.

6.3 Comparação dos métodos STXRF e PIXE

A comparação entre os métodos STXRF e PIXE foi feita com base na distribuição contínua de probabilidade denominada *Z score* (Z_s). O *Z score* consiste em definir uma nova escala que permite trabalhar com valores relativos ao invés de valores reais, isto equivale a tomar a média como referência (origem) e o desvio padrão como medida de afastamento a contar daquele ponto (unidade de medida). A vantagem em se trabalhar e pensar com valores relativos é que, em vez de se lidar com várias distribuições normais é necessária apenas uma distribuição normal para todos os dados obtidos. Tal procedimento permite determinar todas as probabilidades utilizando uma única tabela padronizada, elaborada exclusivamente com esse propósito.

O *Z score* foi determinado pela equação:

$$Z_s = \frac{C_T - C_P}{\sigma_{TP}} \quad (6.4)$$

onde
$$\sigma_{TP} = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_P^2}$$

C corresponde à concentração absoluta e os índices T e P correspondem aos métodos empregados, STXRF e PIXE, respectivamente.

Utilizando a equação 6.4 para todos os pontos e todas as coletas foram obtidos os Z_s em função do número atômico dos elementos presentes nas amostras. O *Z score* foi determinado a partir de um par de amostras analisadas, ou seja, para uma concentração obtida pelo método STXRF de uma amostra analisada, havia uma concentração correspondente obtida pelo método PIXE para esta mesma amostra (Figura 6.7 e Figura 6.8).

Figura 6. 7 - *Z score* em função do número atômico dos elementos obtidos no primeiro período de máquina para os métodos STXRF e PIXE.

Figura 6. 8 - *Z score* em função do número atômico dos elementos obtidos no segundo período de máquina para os métodos STXRF e PIXE.

O *Z score* foi apresentado separado para cada período de máquina em virtude de o valor nominal da concentração do padrão interno ítrio não ser confiável no primeiro período. Devido a esta não confiança a concentração adotada para o padrão interno no primeiro período foi a média das concentrações de ítrio fornecidas pelo método PIXE.

Logo os resultados obtidos pelo método STXRF para concentrações dos elementos presentes nas amostras não são totalmente independentes do método PIXE. Como no segundo período tal dependência não existe, visto que a concentração nominal do padrão interno foi devidamente determinada, o *Z score* foi feito em separado para verificar a influência de usar o resultado do método (PIXE) na obtenção dos dados do outro método (STXRF).

Quando comparados ambos os gráficos de *Z score* não é observada uma diferença significativa de um para o outro. Nos dois gráficos é possível notar que o método STXRF com a calibração adotada superestima os elementos Ti e Sr enquanto que subestima elementos como Cu e Zn.

Apesar do razoável acerto das médias do *Z score* em torno do valor esperado "zero", as incertezas analíticas estão subestimadas de um fator 5, provavelmente devido à adoção da incerteza estatística apenas derivada do ajuste de picos de raios X obtido com o programa AXIL, que sabidamente não considera erros de ajuste de fundo.

Vale ressaltar que na quantificação das incertezas foi usado o protocolo e a metodologia adotada no LAMFI, e os gráficos de *Z score* demonstraram que é necessário incluir outras incertezas experimentais, além das decorrentes do ajuste estatístico usando o programa AXIL.

6.3.1 Limite Mínimo de Detecção STXRF e PIXE

O limite mínimo de detecção é um fator que pode restringir a utilização de uma técnica analítica na determinação da composição elementar, ou seja, valores altos para o LMD implicam em uma menor quantidade de informação obtida em uma análise.

Comparando os dados do LMD para os métodos de análise empregados, STXRF e PIXE (Figura 6.5 e Figura 6.6), observa-se que o método STXRF é mais sensível que o PIXE (Figura 6.9).

Figura 6. 9 - Comparação entre os limites de detecção (LMD) obtidos pelo métodos STXRF e PIXE das águas do rio Toledo.

O importante a ressaltar é que o arranjo do método PIXE empregado foi o otimizado para amostras de poluição do ar, onde estas amostras são homogêneas e “grandes”, ou seja, são maiores que o feixe. No caso das amostras de água estas são menores que o feixe o que significa que houve uma irradiação demasiada do substrato produzindo um fundo excessivo nos espectros obtidos.

6.4 Colaboração com o NBP- UNIOESTE

Os dados obtidos pelo método STXRF foram os utilizados pelo Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos – NBQ da UNIOESTE para estudo da qualidade da água e contaminação por metais pesados do Rio Toledo, afluente do Rio São Francisco e principal fonte de água potável da cidade de Toledo, oeste do estado do Paraná (24°43'S; 53°44'W). Foram utilizados os dados obtidos pelo método STXRF em virtude do seu melhor limite de detecção quando comparado com o método PIXE. Como exemplo, é mostrado um dos espectros de raios X característico obtido para a amostra de água do rio Toledo (ponto 5 coleta 9) depositada sobre o substrato Lucite. Neste espectro encontram-se discriminados os principais elementos com as suas respectivas linhas espectrais (Figura 6.4).

Figura 6. 10 - Espectro de raios X característicos do método STXRF utilizando o substrato Lucite para amostras de água do rio Toledo.

Os elementos Ar e Ta observados na figura acima são devido a condições experimentais do sistema STXRF e não devido às amostras.

Os resultados apresentados a seguir correspondem a todo o lote de amostras, ou seja, as doze coletas dos cinco pontos ao longo do rio Toledo, todas as amostras

micropipetadas sobre o substrato Lucite. Como as concentrações determinadas visavam apenas mostrar a aplicabilidade do método na quantificação elementar de amostras de água estas são apresentadas nas Tabelas 6.5 a 6.8 como valores mínimos, máximo e a médio de cada um dos pontos. A análise temporal das amostras para a verificação de contaminação e/ou poluição das águas do rio Toledo foi feita pelo grupo da UNIOESTE.

Tabela 6. 5 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 1 do rio Toledo (STXRF).

Z	elemento	Mínimo	Máximo	Média	σ
		Conc. (ppm)	Conc. (ppm)	Conc. (ppm)	
13	Al	0.1	4.7	1.8	1.5
14	Si	1	8	4	3
16	S	0.02	1.05	0.55	0.32
17	Cl	0.005	0.251	0.106	0.099
19	K	0.06	1.63	0.60	0.61
20	Ca	0.6	5.4	2.1	1.7
22	Ti	0.002	0.256	0.050	0.069
23	V	0.001	0.012	0.008	0.006
24	Cr	0.001	0.049	0.023	0.023
25	Mn	0.01	0.10	0.05	0.03
26	Fe	0.5	3.2	1.7	1.0
28	Ni	0.0004	0.0043	0.0015	0.0014
29	Cu	0.002	0.043	0.012	0.012
30	Zn	0.01	0.12	0.06	0.04
35	Br	0.001	0.004	0.002	0.001
38	Sr	0.01	0.11	0.04	0.04
82	Pb	0.003	0.057	0.014	0.017

Tabela 6. 6 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 2 do rio Toledo (STXRF).

Z	elemento	Mínimo	Máximo	Média	σ
		Conc. Corr.	Conc. Corr.	Conc. Corr.	
13	Al	0.6	8.0	2.8	2.3
14	Si	3	13	8	4
16	S	0.08	1.63	0.82	0.49
17	Cl	0.004	1.531	0.571	0.627
19	K	0.16	2.01	0.93	0.63
20	Ca	0.9	6.1	3.2	1.4
22	Ti	0.024	0.225	0.091	0.065
23	V	0.003	0.030	0.009	0.009
24	Cr	0.001	0.069	0.025	0.026
25	Mn	0.01	0.11	0.04	0.03
26	Fe	0.9	7.4	2.4	1.9
28	Ni	0.0006	0.0436	0.0116	0.0169
29	Cu	0.003	0.248	0.036	0.070
30	Zn	0.01	0.40	0.07	0.11
35	Br	0.002	0.008	0.004	0.002
38	Sr	0.01	0.11	0.05	0.04
82	Pb	0.002	0.082	0.025	0.028

Tabela 6. 7 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 3 do rio Toledo (STXRF).

Z	elemento	Mínimo	Máximo	Média	σ
		Conc. (ppm)	Conc. (ppm)	Conc. (ppm)	
13	Al	0.5	4.1	2.0	1.1
14	Si	2	14	7	3
16	S	0.02	3.83	0.76	1.19
17	Cl	0.035	0.614	0.184	0.199
19	K	0.38	2.89	1.15	0.77
20	Ca	1.5	8.7	4.2	2.0
22	Ti	0.007	0.716	0.125	0.194
23	V	0.005	0.030	0.010	0.007
24	Cr	0.002	0.100	0.030	0.034
25	Mn	0.02	0.07	0.04	0.02
26	Fe	1.0	7.1	2.3	1.6
28	Ni	0.0011	0.0207	0.0064	0.0074
29	Cu	0.005	0.038	0.016	0.010
30	Zn	0.01	0.14	0.08	0.04
35	Br	0.003	0.005	0.004	0.001
38	Sr	0.02	0.11	0.06	0.04
82	Pb	0.003	0.096	0.021	0.031

Tabela 6. 8 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 4 do rio Toledo (STXRF).

Z	elemento	Mínimo	Máximo	Média	σ
		Conc. Corr.	Conc. Corr.	Conc. Corr.	
13	Al	0.7	8.0	3.6	2.6
14	Si	3	14	8	4
16	S	0.07	3.11	0.91	0.89
17	Cl	0.022	1.712	0.439	0.553
19	K	1.50	15.71	6.32	4.55
20	Ca	3.9	18.6	9.3	4.6
22	Ti	0.026	0.366	0.141	0.102
23	V	0.006	0.030	0.013	0.007
24	Cr	0.002	0.057	0.024	0.023
25	Mn	0.03	0.17	0.07	0.04
26	Fe	1.2	5.1	2.8	1.4
28	Ni	0.0004	0.0489	0.0073	0.0149
29	Cu	0.005	0.106	0.027	0.029
30	Zn	0.01	0.18	0.08	0.06
35	Br	0.004	0.030	0.014	0.009
38	Sr	0.02	0.22	0.09	0.07
82	Pb	0.002	0.175	0.047	0.065

Tabela 6. 9 - Concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras de água coletada no ponto 5 do rio Toledo (STXRF).

Z	elemento	Mínimo	Máximo	Média	σ
		Conc. (ppm)	Conc. (ppm)	Conc. (ppm)	
13	Al	1.0	11.1	4.4	3.4
14	Si	2	16	9	5
16	S	0.09	3.23	1.11	0.98
17	Cl	0.033	2.618	0.755	0.934
19	K	0.88	19.21	6.84	5.21
20	Ca	2.1	22.5	9.5	5.9
22	Ti	0.004	1.084	0.218	0.294
23	V	0.004	0.064	0.020	0.022
24	Cr	0.002	0.154	0.037	0.048
25	Mn	0.03	0.21	0.10	0.07
26	Fe	0.2	16.9	4.4	4.7
28	Ni	0.0011	0.0538	0.0074	0.0149
29	Cu	0.008	0.189	0.047	0.053
30	Zn	0.01	0.21	0.08	0.06
35	Br	0.003	0.046	0.014	0.012
38	Sr	0.02	0.18	0.09	0.06
82	Pb	0.002	0.304	0.049	0.088

Figura 6. 11 – Exposição das concentrações elementares médias dos cinco pontos de coleta das águas do rio Toledo analisadas por STXRF.

As concentrações elementares cresceram ao longo do rio Toledo para todos os 17 elementos determinados. Os resultados obtidos para os 16 elementos na faixa do Al ao Sr e o para o Pb concordaram em ordem de grandeza com os publicados. Como exemplo desta concordância pode-se usar o trabalho de Prange que determinou 23 elementos com limites de 1 a 3 ng/g para águas de rio.

6.5 Comparação entre substratos

Durante a execução deste trabalho foram micropipetadas amostras de água sobre três substratos diferentes: Lucite, Mylar e Kimfoil (item 5.1.1). As amostras sobre tais substratos foram analisadas pelo método STXRF e nos resultados obtidos foi possível observar que apesar dos elementos encontrados serem os mesmos, o fundo contínuo apresenta uma diferença para os diferentes substratos (Figura 6.12). A diferença observada na intensidade do sinal de elementos traço na amostra pode ser devido à diminuta espessura, quando comparados com o substrato de Lucite.

Figura 6. 12 - Espectro comparativo de obtido pelo método STXRF para uma mesma amostra de água sobre diferentes substratos

Os espectros apresentados correspondem a amostras de uma mesma água (ponto 5 coleta 9), micropipetadas, secadas, armazenadas e irradiadas sob condições idênticas, nos três diferentes substratos empregados.

Conforme já comentado, o fundo contínuo de cada espectro (Figura 6.12) é diferente de acordo com o substrato utilizado, isto implica também em diferentes resultados para o limite mínimo de detecção. A Figura 6.13 apresenta o limite mínimo de detecção do sistema STXRF para os substratos Lucite, Kimfoil e Mylar.

Figura 6. 13 - Estimativa do limite mínimo de detecção (LMD) obtido pelo método STXRF comparando três substratos diferentes.

Os substratos de filme de polímero (Mylar e Kimfoil) mostraram ser adequados para o uso em STXRF, apesar de não serem polidos nem densos, como indicado na literatura especializada. Com seu uso, observou-se uma redução no limite de detecção de um fator 3, quando comparado com o substrato comumente empregado de Lucite, mas por outro lado há um erro maior principalmente quando utilizado o substrato de Mylar (Poli, 2004).

7 CONCLUSÃO

A metodologia empregada na preparação das amostras mostrou que o fato destas terem sido preparadas simultaneamente, ou seja, sob as mesmas condições experimentais (temperatura, fluxo laminar, etc) garantiu que, se houvesse erro sistemático, este seria o mesmo em ambas as técnicas. Este cuidado durante a preparação das amostras permitiu uma melhor confiança na comparação entre os resultados obtidos por meio das técnicas STXRF e PIXE. Mas, por outro lado, o fato de os padrões utilizados para “calibrar” o sistema de STXRF terem sido confeccionados em laboratório gerou alguns problemas nas análises, pois conforme discutido no item 6.1.1 observou-se um desvio de um fator $\cong 10$, provavelmente devido a erro de registro ou de preparação. Como o sistema STXRF não fornece medidas absolutas, e sim relativas a um padrão, é indispensável que o valor nominal deste padrão seja totalmente conhecido, logo é apropriado que os padrões utilizados sejam certificados e não confeccionados.

O método STXRF, apesar de apresentar uma sensibilidade maior quando comparado com o método PIXE, apresenta alguns problemas na sua acurácia. A intensidade da corrente varia durante a medida, assim como há pouco controle sobre a área da amostra efetivamente irradiada, devido à posição alvo/feixe variar de amostra para amostra.

No método PIXE, devido a sua geometria ser estável, é possível assegurar que toda a amostra seja irradiada, além de a corrente ser totalmente determinada o que proporciona a obtenção de concentrações absolutas e não relativas. Os resultados obtidos para amostras de água pelo método PIXE poderiam ser melhorados caso o sistema pudesse ser otimizado para este tipo de amostras. Tal otimização inclui principalmente a redução da área do feixe, pois assim haveria uma redução da área de substrato irradiado.

A estimativa do limite mínimo de detecção demonstrou que para alcançar medidas da ordem de sub-ppb pelo método PIXE é necessário outro estágio de pré-concentração, pois a redução do volume da amostra de 1/5 não é suficiente. Quanto ao método STXRF é possível obter resultados da ordem de sub-ppb, mas também se faz necessário uma maior pré-concentração das amostras para assegurar medidas na faixa de sub-ppb.

7. CONCLUSÃO

O *Z score* demonstra que o método STXRF superestima ligeiramente a concentração dos elementos como Ti e Sr, enquanto que subestima a concentração de elementos como Cu e Zn. O acerto razoável das médias do *Z score* em torno do valor esperado "zero" demonstra que ambos os métodos são equivalentes quanto à identificação elementar, mas apresentam discrepância na determinação da incerteza experimental. O *Z score* demonstra que as incertezas analíticas estão subestimadas de um fator 5, provavelmente devido à adoção exclusiva da incerteza estatística do programa AXIL que sabidamente não considera erros de ajuste e de fundo.

Os substratos Mylar e Kimfoil mostraram ser adequados para o uso em STXRF, apesar de não serem polidos e nem densos. Isto foi comprovado por meio da redução no limite mínimo de detecção de um fator de 3, quando comparados com o Lucite, substrato comumente empregado pelo método STXRF. No entanto é necessário um estudo mais aprofundado, com maior número de repetições, para que se possa afirmar com maior segurança qual o melhor substrato a ser empregado.

A contribuição deste trabalho para o estudo e levantamento da poluição por metais pesados no rio Toledo foram a identificação e a quantificação da composição elementar das águas deste rio para os cinco pontos de coleta.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aiginger, H. -. *Spectrochim. Acta*, **46B**, (1991) 1313 -1315.
- AlKofahi, M. M., Hallak, A.B - *X-ray Spec.*, **25**, (1996) 225-228.
- Baur, K., Brennan, S., Werho, D., Moro, L., Pianetta, P. - *Nucl. Instru. and Meth. A* **467-468** (2001) 1198-1201.
- Brasil. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília (DF): Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo de 18 de março, Seção 1, p. 58. 2005.
- Bearse, R. E., Burns, C. E., Close, D. A., Malanfy, J. J. - *Nucl. Instru. and Meth.* **142** (1977) 143-147.
- Costa, A. C. M., Anjos, M. J., Moreira, S, Lopes, R. T., de Jesus, E. F.- *Spectrochimica Acta* **58B**, (2003) 2199-2204.
- Currie, L. A.- *Anal. Chem.*, **40 (3)**, (1968) 583 – 593.
- Dos Santos, C. A. – *Ciências Hoje*, **19(114)**, (1995) 29-35.
- Esteves, F. A.- *Fundamentos de Limnologia*, **2ª Edição**, Ed. Interciência (1998).
- Flocchini, R. G., Cahill, T. A., Shadoan, D. J., Lange, S. J.; Eldrerd, R. A., Feeney, P. J., Shnimeroth, D. C., Sudere, J. K.- *Env. Scie. and Tech*, **40(1)**, (1976) 76-80.
- Folkmann, F., Gaarde, C., Huus, T., Kemp, K. – *Nucl. Instru. and Meth.* **116**, (1974) 487-499.
- Gatti, L.V., Mozeto, A. A., Artaxo, P.- *Nucl. Instru. and Meth. B* **150** (1999) 298-305.
- Gerwinsky, W., Goetz, D. - *Fresenius Zeitschrift Analytische Chemie*, **327**, (1987) 690-693.
- Gocłowski, M., Jaskola, M., Ludziejewski, J. - *Nucl. Instru. and Meth. B3* (1984) 163-167.
- Hansson, H., Johansson, E., Ekholm, A. - *Nucl. Instru. and Meth. B3* (1984) 158-162.
- Hardy, H. A., Akselsson, R., Nelson, J. W., Winchester, J. W. – *Env. Science and Tech.*, **10(2)**, (1976) 176-179.
- Hashimoto, Y., Osada, Y., Tanaka, S. - *Nucl. Instru. and Meth*, **181**, (1981) 227-230.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Holynska, B., Ostachowicz, B., Wegrzynek, - *Spectrochimica Acta*. **51BM**, (1996) 769-733.
- Jeffrey B. Kortright and Albert C. Thompson, - *X-Ray Data Booklet - University of California*, 2001
- Jenkins, R.; Gould, R.W. and Gedke, D. - *Quantitative X-Ray spectrometry*. Marcel Dekker, Inc., NY and Basel, 1981.
- Johansson, S.A.E. and Johansson, T.B. - *Nucl. Instr. Meth.* **137**, (1976) 473-516
- Johansson, E. M.; Akselsson, K. R. A. *Nucl. Instr. and Meth.* **181**, (1981) 221-226.
- Johansson, E. M.; Lindh, U., Johansson, H., Sundström, C. - *Nucl. Instr. and Meth.* **22**, (1987) 179-183.
- Kivits, H. P., De Rooji, F. A. J., Wijnhoven, G. P. J. - *Nucl. Instr. and Meth.*, **164**, (1979) 225-229.
- Klockenkämper, R.; Von Bohlen, A.. - *Spectrochimica Acta*. **56B**, (2001) 2005-2018.
- Klockenkämper, R.; Bayer, H.; Von Bohlen, A., Schemeling, M.; Klockow - *Anal. Scie.*, **11 June**, (1995) 495-498.
- Klockenkämper, R.; Von Bohler, A. - *X-ray Spectrometry*, **25**, (1996) 156-162.
- Knoth, J., Schwenke, H.-. *Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie*, **291**, (1978) 200-204.
- Kupila-Rantala, T., Hyvönen-Dabek, M., Räisänen, J. - *Appl. Radiat. Isot.* **44(9)**, (1993) 1177-1182.
- Lien, Y-C. L., Zombola, R. R.; Bearn, R. C. - *Nucl. Instr. and Meth.*, **146**, (1977) 609-610.
- Lieser, K. H.; Flakowsky, M.; Hoffmann, P.- *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **350**, (1994) 135-138.
- Maenhaut, W., De Reu, L., Vandenhoute, J. - *Nucl. Instru. and Meth.* **B3** (1984) 135-140.
- Maliska, A. M. - *Apostila LABMAT/UFSC*, 2004.
- Malmqvist, K. G., - *Spectrometry - Chemical Analysis Series*, **133**, (1995) 167-236.
- Marangoni, L. C. O.; Tasch, P. and Damiani, - *Apostila "Técnicas de Análise e Caracterização de materiais"*, UNICAMP/SP, Campinas, 2000.
- Margulis, W. - *Tese de Doutorado*, DF/ PUC 1977.

- Marques, A. F.; Queralt, I.; Carvalho, M. L.; Bordala, M. - *Spectrochimica Acta*, **58B**, (2003) p. 2191-2198.
- Matsumoto, E. - *Tese de Doutorado*, UNICAMP/SP, Campinas. 2001.
- Mousaviyeganeh S, Ebrahimi-fakhar F, Enayati F - *Nucl. Instr. and Met.*, **B3**, (1984) 364-367.
- Mukhtar, S., Haswell, S. J., Ellis, A. T., Hawke, D. T. - *Analyst*, **116**, (1991) 333-338.
- Nascimento Filho, V. F. , - Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (STXRF). Apostila, ESALQ-CENA/USP, 1999.
- Orsini, C. Q., Artaxo, P., Tabacniks, M.H., Soares, Germano, T. - *Relatório final da avaliação da qualidade de ar de Cubatão*, IFUSP, 1982.
- Orsini, C. Q., Artaxo P., Tabacniks - *Nucl. Instru. and Meth.* **B3** (1984) 462-465.
- Pakarinen P, Ekholm Ak, Pallon J *Nucl. Instru. and Meth.* **B49** (1990) 241-244.
- Paschoa, A.S., Baptista, G. B., Mauricio, G. M. , - *Nucl. Instru. and Meth.* **B3** (1984) 71-75.
- Pérez, C. A.; Radtke, M.; Sanches, H. J.; Tolentino, H.; Neuenschwander, R.; Barg, W.; Rubio, M.; Bueno, M.I.S; Raimundo, I.M. and Rohwedder, J.R. - *X-ray Spect.* **28**, (1999)320-326.
- Poli, V. S.; Tabacniks, M. H.; Rizzuto, M. A.; Added, N.; Espinoza-Quiñones, F.R.; Palácio S.M.. *Brazilian Journal of Physics*, **34(3A)**, September, 2004.
- Prange, A.; Knoth, J.; Stöbel, R. P.; Böddeker, H.; Kramer, K. - *Anal. Chem. Acta*, **195**, (1987) 275-287.
- Prange, A. - *Spectrochimica Acta*, **44B**, (1989) 437-451.
- Ribas, R. V. *Instrumentação Nuclear*, Apostila IFUSP, São Paulo. 2000.
- Schimtt, M., Hoffmann, P., Lieser, K. H. - *Analytische Chemie*, **328**, (1987) 593-594.
- Schwenke, H., Knoth, J. - *Nucl. Instr. and Meth.*, **193**, (1982) 239-244.
- Segre, E. - *Dos raios X aos quarks*, Ed Universidade de Brasília, Brasília (1987).
- Shao Hr, Liu Qx, Enzi G, - *Nucl. Instr. and Meth.*, **B49**, (1990) 238-240.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Simabuco, S., Matsumoto, E. - *Spectrochimica Acta*, **55B**, (2000) 1173-1179.
- Sioshanasi, P., Lodhi, A. S., Payrovan, H. - *Nucl. Instr. and Meth.*, **142**, (1977) 285-287.
- Stössel, R. P., Prange, A. - *Analytical Chemistry*, **57(14)**, (1985) 2880-2885.
- Tabacniks, M. H. - *Dissertação de Mestrado*, IF/ USP, São Paulo. 1983.
- Tabacniks, M. H. - *Tese de Doutorado*, IF/ USP, São Paulo. 1991.
- Tabacniks, M. H.; Machado, H.; Pessoa, S. A. - *Avaliação da qualidade do ar na Mina Velha, da Companhia de Mineração Morro Velho S. A.*. São Paulo: Instituto de Física da USP, 1991 (Relatório de Pesquisa).
- Tabacniks, M.H. - *Campbell, comunicação particular*. 1995.
- Tabacniks, M. H - São Paulo University, Physics Institute Report 1469, SP, Brazil, 2000.
- Tabacniks, M. H. - *Tese de livre docência*, IFUSP, 2005.
- Tanaka, S., Darzi, M., Winchester, W. - *Envir. Scie. and Tech.*, **15(3)**, (1981) 354-357.
- Tanaka, S., Darzi, M., Winchester, W. - *Nucl. Instr. and Meth.*, **B22** (1987) 152-155.
- Tölg, G., Klockenkämper, R. - *Spectrochimica Acta*, **48B(2)**, (1993) 111-127.
- Valkovic, V., Liebert, R. B., Zabel, T., Larson, H. T., Jiljanic, D., Wheeler, R. M., Phillips, G. C. - *Nucl. Instr. and Meth.*, **114**, (1974) 573.
- Varier, K. M., Mehta, S. S. - *Nucl. Instr. and Meth.*, **181**, (1981) 217-220.
- Walter, R. D., Willins, W. F., Gutknecht, W. F., Joyce, J. M. - *Anal. Chem.* **46(7)**, (1974) 483-488.
- Wedberg, K. C., Chan, B., Cohen, B. - *Envir. Scie. and Tech.*, **8(13)**, (1976) 1090-1093.
- Wobrauschek, P., Aiginger, H. - *Analytical Chemistry*, **47(6)**, (1975) 852-855.

APÊNDICES

INTERAÇÃO DE RAIOS X COM A MATÉRIA

Quando um feixe de raios X incide em um determinado material, várias formas de interação acontecem fazendo com que o feixe emergente tenha uma intensidade menor que a do feixe incidente. Este fenômeno ocorre devido à *absorção e espelhamento* da radiação incidente pelo material (figura abaixo).

A relação entre a radiação incidente (I_0) e emergente (I) é fornecida pela lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp^{-\mu x}$$

onde μ é o coeficiente de absorção de massa e x a espessura da amostra.

A absorção da radiação pela matéria ocorre devido às interações entre a radiação incidente e os átomos do material. Os principais fenômenos físicos relacionados com a absorção pelo material na espectroscopia com raios X são: efeito fotoelétrico e espalhamento Compton e Rayleigh (Marangoni, 2000).

O efeito fotoelétrico ocorre quando a energia dos fótons do feixe incidente é totalmente absorvida por um elétron de uma camada interna de um determinado átomo do material. Este elétron abandona o átomo (fotoelétron) com uma determinada energia cinética deixando uma vacância em seu lugar. Elétrons de órbitas mais externas decaem e ocupam esta vacância ocasionando a emissão de fótons de fluorescência ou elétrons Auger.

O espalhamento de raios X é a composição de dois fenômenos: (1) espalhamento coerente, também chamado de espalhamento elástico ou Rayleigh, onde os raios X são

defletidos sem perda de energia, logo sem aumento no comprimento de onda e (2) espalhamento incoerente, conhecido como espalhamento inelástico ou Compton, na qual os fótons de raios X são defletidos com perda de energia e, conseqüentemente, com aumento do comprimento de onda e ejeção do elétron. O espalhamento é importante em espectroscopia, pois é responsável pelo aumento da radiação espalhada conforme o número atômico do material alvo devido ao aumento do número de elétrons, isto é responsável pela intensidade da radiação de fundo (background) de uma determinada medida.

Quando um átomo é ionizado pela ejeção de um elétron de uma camada interna, este átomo tende a se desexcitar pela transição de um elétron de uma camada intermediária para ocupar esta vacância. Esta transição pode produzir a emissão de um fóton de raios X característico ou a emissão de outro elétron de uma camada mais externa que absorveu o fóton. Este elétron emitido é chamado de *elétron Auger*, que possui uma energia característica do átomo.

Os elétrons Auger e os raios X característicos podem ser medidos simultaneamente e em princípio fornecem informações sobre a composição da amostra. A maior diferença entre esses sinais está na sua profundidade de emissão. Tanto os raios X como o elétron Auger são resultados da ionização de camadas internas, entretanto a propagação dos raios X e do elétron Auger pela amostra é completamente diferente.

O raio X ao se propagar pela amostra tem baixa probabilidade de sofrer espalhamento inelástico, de tal maneira que os raios X que não são totalmente absorvidos por efeito fotoelétrico atingem a superfície sem mudança de energia. Logo, esses raios X fornecem informações sobre o átomo de onde foi emitido, independente da profundidade do volume de interação.

No caso do elétron Auger, a probabilidade que ocorra espalhamento inelástico com perda de energia é muito grande, de tal maneira que, à medida que o mesmo se propaga pela amostra, irá perdendo energia e conseqüentemente não pode ser usado para identificar o átomo de onde foi emitido. Somente elétrons Auger de uma região muito superficial (1-2 nm) com energia entre 50 eV - 1 keV podem ser ejetados da amostra sem variação de energia. Os demais (mais profundos) podem escapar da amostra, mas sua energia é tão baixa que formarão o *background* (Maliska, 2004).

DETECTORES

Detectores semicondutores, também conhecidos com detectores de estado sólido, foram introduzidos na década de 60. A grande melhoria introduzida com o aparecimento desses detectores está na resolução de energias de tais dispositivos, muito superiores à dos detectores a gás ou cintiladores, empregados até então. A utilização dos detectores de estado sólido inaugurou uma nova era na espectroscopia nuclear, possibilitando a determinação de níveis de energia com alta precisão e resolvendo assim espectros extremamente complexos.

As vantagens na utilização dos detectores de estado sólido, tipo detector de Si(Li), podem ser citadas como: sua grande resolução sobre a maior parte dos elementos, sua velocidade, pois estes dispositivos são utilizáveis a taxas de contagem de 10^5 pulsos por segundo, sua habilidade de observar o espectro total de energia de uma única vez, suas dimensões menores com mobilidade mais altas dos portadores de carga fazem esses detectores mais rápidos do que os contadores proporcionais e finalmente, para uma dada perda de energia, 10 vezes mais portadores de carga são produzidos nesses dispositivos do que em um a gás resultando assim um limite estatístico muito melhor, pois há uma redução no alargamento estatístico da linha. A principal desvantagem encontrada nesses detectores é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente, causando uma deterioração nas características dos detectores, e conseqüentemente devem ser mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido (Ribas, 2000).

Resolução de Energias

Um parâmetro importante para a espectrometria de energias com detector de Si(Li) é sua resolução de energia, Γ . A resolução de energia é definida como a largura total do pico (ou linha) de energia, na metade de sua intensidade máxima (FWHM) descrita por:

$$\Gamma^2 = \text{ruído}^2 + 2,35.F.E_x$$

onde o *ruído* é a contribuição do pré-amplificador e o termo $2,35.F.E_x$ é a contribuição intrínseca do diodo de Si(Li) proveniente da estatística de ionização. O *Fano Factor*

como é denominado F é de aproximadamente 0,1. Este termo caracteriza o quanto a coleção de carga é diferente de uma distribuição de Poisson. Finalmente, E_x é a energia do fóton medida em eV.

Eficiência de Detecção

A eficiência de um detector de Si(Li) é determinada pelo cristal do detector, contato elétrico de superfície e também pela janela de berílio colocada logo à frente do cristal. Esta janela tem por finalidade isolar o cristal de Si(Li) do meio ambiente, visto que este deve ser mantido refrigerado e em vácuo.

Conforme a Figura B.1, a eficiência de detecção depende da espessura da janela de berílio, podendo alcançar 100 %, exceto para a atenuação na janela de entrada a baixas energias e a transparência do detector a altas energias.

Figura B.1. Curvas de eficiência relativa de um detector de Si(Li) com opção para 3 janelas de berílio e duas espessuras do cristal. Adaptado de Jenkins (1981).

Detectores de Si(Li) são empregados na detecção de raios X K emitidos por elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e os raios X L dos elementos pesados. Devido a sua baixa eficiência para raios X de baixa energia, não são utilizados na detecção de raios X por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13.

Para raios X K de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$) e/ou para a detecção de radiação gama de baixa energia ($E < 200\text{keV}$), é mais aconselhável o uso de detectores de Ge(Li) ou HP-Ge, devido a sua maior eficiência nesta

região. A figura abaixo compara a eficiência de detecção dos detectores de Si(Li) e de Ge(Li) em função da energia dos raios X ou do comprimento de onda (Nascimento, 1999).

Figura B.2. Curvas de eficiência relativa de detecção para detectores de Si(Li) e Ge(Li), com espessuras de 3 e 5 mm, respectivamente, em função da energia ou do comprimento de onda de raios X, para diferentes janelas de berílio. Adaptado de Nascimento (1999).

A energias acima de 30 keV o detector de Ge(Li) possui uma eficiência mais alta devido a seu número atômico mais alto. Um fator que contribui para a redução da eficiência de detecção entre 11,1 e 30 keV ocorre devido aos picos de escape K do Ge.

Na década de 1990 foi desenvolvido um detector com taxas de contagem da ordem de 100.000 Cps (Si-PIN). Este detector é capaz de processar informações com uma rapidez que pode chegar a um ganho de tempo fator 10 a 100, quando comparado com detectores de estado-sólido convencionais. O Si-PIN possui ainda a vantagem de operar resfriado por efeito peltier em temperatura ambiente, mas apresenta a desvantagem de ainda ser limitado na energia empregada (0,4 – 10 keV) (www.amptek.com; Lenacher, 1996; www.rontec.com).

SISTEMA DE ANÁLISE DE ESPECTROS

A determinação quantitativa dos elementos presentes em uma amostra através dos métodos PIXE e STXRF é feita a partir da análise dos espectros de raios X obtidos da irradiação das amostras.

Com a utilização da relação canal-energia, previamente estabelecida, os elementos constituintes da amostra são identificados pela posição que os seus respectivos picos ocupam no espectro produzido por um analisador multicanal. A relação canal-energia de um espectro é denominada de calibração de energia dada por:

$$E = E_0 + G \cdot C + A^2$$

onde C é o canal e G é o ganho do sistema de detecção e A^2 incluem termos de segunda ordem que ocorrem para canais de alta energia¹⁰. Identificados alguns picos previamente conhecidos no espectro, a calibração experimental é feita pela associação do canal central à energia¹¹ da linha correspondente.

Para análise, os picos dos espectros podem (em primeira aproximação) ser considerados como uma superposição de distribuições gaussianas, onde o centro desta distribuição corresponde às energias das linhas de emissão dos elementos e a área à contagem de raios X característicos detectados, quanto maior a área do pico maior será a concentração do elemento na amostra.

Os espectros de raios X apresentam um fundo contínuo que varia com a energia. Este fundo contínuo ocorre devido a fatores já conhecidos como radiação de freamento de elétrons secundários, radiação de freamento de íons incidentes, radiação γ de reações nucleares, excitação e espalhamento Compton e ainda a radiação de freamento de elétrons acelerados, por eletrização de alvo isolante. Os dois primeiros processos dificilmente

¹⁰ Este termo de segunda ordem é desprezível, pois sua ocorrência é menor que 1% para os analisadores utilizados (Knoll, G. F. – “Radiation Detection and Measurement”, 1979).

¹¹ As linhas com suas respectivas energias de emissão são encontradas em tabelas e/ou livros como: X-Ray Data Booklet, University of Califórnia, 2001.

podem ser evitados, pois fazem parte do processo fundamental de irradiação de uma amostra. Os processos restantes podem ser atenuados dependendo das condições experimentais adotadas (Folkmann, 1974).

A excitação de estados nucleares depende da amostra, do tipo de feixe assim como também, da energia do feixe. A radiação de freamento de elétrons secundários é a mais importante contribuição do fundo para baixas energias, no método PIXE, pois com a irradiação ocorre uma cascata de ionização onde os inúmeros elétrons são freados dentro da amostra, logo quanto menor a espessura da amostra menor o fundo contínuo. A eletrização de amostras isolantes pode gerar campos elétricos suficientemente intensos para acelerar elétrons livres no interior de uma câmara de PIXE, fazendo-os incidir sobre a amostra onde, ao frear, produzem radiação de freamento, que contribui ao fundo contínuo. Este processo específico pode ser atenuado utilizando um feixe de elétrons de baixa energia (10 a 100 eV) para deseletrizar a amostra, conseqüentemente reduzindo o ruído de fundo. Deve-se ressaltar ainda, que o próprio feixe na amostra já produz um fundo contínuo, porém em energias mais altas de raios X, mas com menor intensidade.

O fundo contínuo observado em um espectro de STXRF é conseqüência do espalhamento, coerente e incoerente, da radiação de freamento. A eficiência de produção de raios X característicos $K\alpha$ e $K\beta$ é proporcional à tensão acima do corte de absorção aplicada no tubo, mas a elevação da alta tensão ocasiona um aumento na produção de radiação de freamento. Sendo esta energia maior que os raios X $K\alpha$ e $K\beta$, sofrerá refração no suporte da amostra, resultando no espalhamento captado pelo detector.

Um espectro multielementar de raios X pode ser resumido como um somatório de espectros sobre um fundo contínuo. A redução desse espectro envolve a subtração do fundo contínuo assim como a identificação e distinção dos picos característicos dos diferentes elementos presentes no espectro. A distinção de tais picos depende principalmente da resolução do detector¹². Apesar do uso de detectores alta resolução pode ocorrer à detecção simultânea de linhas com energia próxima. A decomposição dos espectros nestes casos exige cuidado durante o seu processamento. Bancos de dados e

¹² A resolução de um detector e detalhes de um detector de Si(Li) encontra-se no apêndice B.

programas¹³ de análises podem auxiliar de forma automática a decomposição dos espectros, todavia, interferências como as citadas exigem uma inspeção visual detalhada.

Durante a análise de um espectro também é necessário incluir os picos soma e escape. Ambos os picos podem ocorrer quando a taxa de contagens de raios X detectados for relativamente alta (> 5 kHz). Os picos soma são resultados da detecção simultânea de dois ou mais raios X na janela de tempo para a detecção de apenas um. Para sua identificação basta fazer a combinação linear das energias dos picos mais intensos. O pico escape ocorre quando raios X são detectados parcialmente decorrente da fluorescência (e escape) do Si advinda da indução dos raios X incidentes no detector. Esta fluorescência, que deveria ser captada pelo cristal, “escapa” resultando em uma coleta incompleta de carga. Estes raios X captados geram um pico “extra” com energia $1,48 \text{ keV}^*$ menor que o raios X incidente (Jenkins, 1981)

Em suma, um espectro de intensidades multicanal, o número de eventos registrados no canal k pode ser calculado por:

$$N(k) = \left[\sum_n \alpha_n \cdot F_n(k) + A_0 \cdot BG(k) \right] + SUM(k) + ESC(k)$$

onde k é o canal relativo a energia, $F_n(k)$ representa cada um dos n espectros característicos, $BG(k)$ o fundo contínuo, $SUM(k)$ os picos soma, $ESC(k)$ os picos escape e α_n o coeficiente linear. O coeficiente linear $\alpha_n = R(Z) \cdot m_n$ pode ser relacionado com a massa elementar na amostra através de uma função de calibração do arranjo experimental, denominada *Fator de Resposta* (Tabacniks, 2005).

¹³ Programas: AXIL (Van Espen, et al., 1986) e GUPIX (Maxwell et al., 1989) são os mais empregados.

* $1,48 \text{ keV}$ média ponderada das energias das linhas $K\alpha$ e $K\beta$ do silício.

Tabelas de Rendimento Efetivo

O desvio nominal para o Rendimento Efetivo é de $\pm 5\%$.

Rendimento Efetivo Rz (modelo Campbell) para a linha K (2002).

Z	Elemento	linha K-Rz (cm²/μC*μg)	Z	Elemento	linha K-Rz (cm²/μC*μg)
11	Na	6,08E+01	29	Cu	1,17E+03
12	Mg	1,03E+03	30	Zn	9,14E+02
13	Al	4,46E+03	31	Ga	6,88E+02
14	Si	9,93E+03	32	Ge	5,30E+02
15	P	1,34E+04	33	As	4,11E+02
16	S	1,21E+04	34	Se	3,11E+02
17	Cl	1,24E+04	35	Br	2,43E+02
18	Ar	1,03E+04	36	Kr	1,84E+02
19	K	1,08E+04	37	Rb	1,44E+02
20	Ca	9,11E+03	38	Sr	1,12E+02
21	Sc	7,23E+03	39	Y	8,86E+01
22	Ti	5,89E+03	40	Zr	6,94E+01
23	V	4,71E+03	41	Nb	5,49E+01
24	Cr	3,89E+03	42	Mo	4,30E+01
25	Mn	3,04E+03	43	Tc	3,36E+01
26	Fe	2,47E+03	44	Ru	2,66E+01
27	Co	1,91E+03	45	Rh	2,11E+01
28	Ni	1,56E+03			

Rendimento Efetivo Rz (modelo Campbell) para a linha L (2002).

Z	Elemento	linha K-Rz (cm ² /μC*μg)	Z	Elemento	linha K-Rz (cm ² /μC*μg)
Ti	22	1,09E-29	Ce	58	1,02E+03
V	23	3,10E-23	Pr	59	9,38E+02
Cr	24	3,07E-15	Nd	60	8,48E+02
Mn	25	6,14E-10	Pm	61	7,80E+02
Fe	26	2,54E-06	Sm	62	6,96E+02
Co	27	8,87E-04	Eu	63	6,37E+02
Ni	28	5,35E-02	Gd	64	5,69E+02
Cu	29	1,04	Tb	65	5,20E+02
Zn	30	9,14	Dy	66	4,69E+02
Ga	31	4,58E+01	Ho	67	4,26E+02
Ge	32	1,52E+02	Er	68	3,86E+02
As	33	3,88E+02	Tm	69	3,52E+02
Se	34	7,40E+02	Yb	70	3,15E+02
Br	35	1,26E+03	Lu	71	2,85E+02
Kr	36	1,83E+03	Hf	72	2,56E+02
Rb	37	2,42E+03	Ta	73	2,30E+02
Sr	38	2,96E+03	W	74	2,07E+02
Y	39	3,25E+03	Re	75	1,87E+02
Zr	40	3,88E+03	Os	76	1,68E+02
Nb	41	4,13E+03	Ir	77	1,52E+02
Mo	42	3,86E+03	Pt	78	1,37E+02
Tc	43	3,85E+03	Au	79	1,24E+02
Ru	44	3,82E+03	Hg	80	1,11E+02
Rh	45	3,51E+03	Tl	81	9,93E+01
Pd	46	3,25E+03	Pb	82	8,90E+01
Ag	47	3,10E+03	Bi	83	8,01E+01
Cd	48	2,71E+03	Po	84	7,29E+01
In	49	2,37E+03	At	85	6,58E+01
Sn	50	2,13E+03	Rn	86	5,66E+01
Sb	51	1,95E+03	Fr	87	5,09E+01
Te	52	1,74E+03	Ra	88	4,57E+01
I	53	1,64E+03	Ac	89	4,13E+0
Xe	54	1,47E+03	Th	90	3,67E+01
Cs	55	1,35E+03	Pa	91	3,39E+01
Ba	56	1,21E+03	U	92	3,00E+01
La	57	1,11E+03			

Rendimento Efetivo Rz (modelo Campbell) para a linha K (2003).

Z	Elemento	linha K-Rz (cm²/μC*μg)	Z	Elemento	linha K-Rz (cm²/μC*μg)
11	Na	7.415E-02	29	Cu	1.491E+00
12	Mg	1.360E+00	30	Zn	1.156E+00
13	Al	6.162E+00	31	Ga	8.622E-01
14	Si	1.413E+01	32	Ge	6.571E-01
15	P	1.908E+01	33	As	5.049E-01
16	S	1.830E+01	34	Se	3.783E-01
17	Cl	1.836E+01	35	Br	2.947E-01
18	Ar	1.503E+01	36	Kr	2.211E-01
19	K	1.557E+01	37	Rb	1.717E-01
20	Ca	1.290E+01	38	Sr	1.324E-01
21	Sc	1.008E+01	39	Y	1.034E-01
22	Ti	8.082E+00	40	Zr	8.014E-02
23	V	6.379E+00	41	Nb	6.277E-02
24	Cr	5.201E+00	42	Mo	4.846E-02
25	Mn	4.027E+00	43	Tc	3.748E-02
26	Fe	3.228E+00	44	Ru	2.927E-02
27	Co	2.475E+00	45	Rh	2.288E-02
28	Ni	2.005E+00			

Rendimento Efetivo Rz (modelo Campbell) para a linha L (2003).

Z	Elemento	linha K-Rz (cm ² /μC*μg)	Z	Elemento	linha K-Rz (cm ² /μC*μg)
Ti	22	5.012E-39	Ce	58	2.692E+00
V	23	3.586E-26	Pr	59	2.476E+00
Cr	24	4.552E-18	Nd	60	2.239E+00
Mn	25	1.367E-12	Pm	61	2.053E+00
Fe	26	6.242E-09	Sm	62	1.830E+00
Co	27	2.501E-06	Eu	63	1.672E+00
Ni	28	1.650E-04	Gd	64	1.491E+00
Cu	29	3.237E-03	Tb	65	1.362E+00
Zn	30	3.593E-02	Dy	66	1.227E+00
Ga	31	1.753E-01	Ho	67	1.113E+00
Ge	32	5.631E-01	Er	68	1.009E+00
As	33	1.393E+00	Tm	69	9.196E-01
Se	34	2.555E+00	Yb	70	8.241E-01
Br	35	4.229E+00	Lu	71	7.483E-01
Kr	36	5.898E+00	Hf	72	6.697E-01
Rb	37	7.565E+00	Ta	73	6.027E-01
Sr	38	8.904E+00	W	74	5.409E-01
Y	39	9.458E+00	Re	75	4.867E-01
Zr	40	1.098E+01	Os	76	4.339E-01
Nb	41	1.144E+01	Ir	77	3.905E-01
Mo	42	1.074E+01	Pt	78	3.508E-01
Tc	43	1.046E+01	Au	79	3.149E-01
Ru	44	1.015E+01	Hg	80	2.805E-01
Rh	45	9.146E+00	Tl	81	2.493E-01
Pd	46	8.406E+00	Pb	82	2.226E-01
Ag	47	7.918E+00	Bi	83	1.998E-01
Cd	48	7.188E+00	Po	84	1.802E-01
In	49	6.474E+00	At	85	1.620E-01
Sn	50	5.933E+00	Rn	86	1.385E-01
Sb	51	5.393E+00	Fr	87	1.238E-01
Te	52	4.782E+00	Ra	88	1.102E-01
I	53	4.455E+00	Ac	89	9.883E-02
Xe	54	3.962E+00	Th	90	8.706E-02
Cs	55	3.619E+00	Pa	91	7.879E-02
Ba	56	3.226E+00	U	92	6.887E-02
La	57	2.943E+00