

## Simulação de fluorescência de Raios X em amostras de solo com influência de umidade

Simulación de fluorescencia de Rayos X en muestras de suelo con influencia de la humedad

### *X-Ray Fluorescence Simulation on Soil Samples with Moisture Influence*

Rafael Mateus Felicizaki<sup>1</sup>, Fabio Luiz Melquiades

**Resumo:** A fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF) é uma técnica analítica muito útil para análises ambientais, principalmente por permitir análises em campo com pouco ou nenhum preparo da amostra. Em amostras de solo, a umidade é uma das maiores fontes de erro e afetam as medidas em até 20%. Técnicas para correção dos espectros de amostras úmidas utilizam a intensidade dos picos de espalhamento ou do fundo espectral. Os objetivos deste trabalho foram realizar simulações computacionais de EDXRF utilizando o programa *MCShape*, para uma amostra de solo, variando a umidade de 0 a 30%. Os resultados indicam que a intensidade dos picos de espalhamento aumentam com o incremento de umidade, enquanto os picos de fluorescência diminuem. Este fato ajuda a validar as técnicas de correção de concentrações de elementos em amostras úmidas.

**Palavras-chave:** raios x; espectrometria; solo; umidade.

**Resumen:** La fluorescencia de Rayos X por dispersión en energía (EDXRF) es una técnica analítica muy útil para el análisis del medio ambiente, especialmente pues permite el análisis de campo con mínima o ninguna preparación de la muestra. En las muestras de suelo, la humedad es una de las mayores fuentes de error y afectan a las medidas hacia un 20%. Las técnicas para la corrección de los espectros de muestras húmedas utilizan la intensidad de los picos de esparcimiento o del fondo espectral. Los objetivos de este trabajo llevaron a cabo simulaciones de EDXRF, utilizando el programa *MCShape*, para una muestra de suelo, variando la humedad desde 0 hacia un 30%. Los resultados indican que la intensidad del pico de esparcimiento se amplía con el aumento de la humedad, mientras los picos de fluorescencia disminuyen. Ese hecho ayuda a validar las técnicas de corrección de concentraciones de elementos en muestras húmedas.

**Palabras clave:** rayos-x; espectrometria; suelo; humedad.

**Abstract:** *Energy dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) is a very useful analytical technique for environment analysis, mainly for allowing field analysis with little or none sample preparation. In soil samples, moisture is one of the major sources of error and can affect the measurements up to 20%. Correction techniques for the spectrum of moist samples use the intensity of the scattering peaks or the spectral background. The purpose of this paper was to using computational simulations of EDXRF by use of the MCShape routine, for a soil sample, varying the moisture content from 0 to 30%. The results point that the intensity of the scattering increase with the moisture increment, while the fluorescence peaks decrease. This fact help to validate the element concentration correction techniques for moist samples*

**Key-words:** *x-ray; spectrometry ; soil; moisture.*

<sup>1</sup> Graduação em Física, docente na Universidade Estadual do Centro-Oeste, e-mail: [felicizaki.r.m@gmail.com](mailto:felicizaki.r.m@gmail.com)

## 1. Introdução

A poluição do meio ambiente é uma grande preocupação do mundo moderno devido ao descarte impróprio de metais tóxicos pela industrialização e urbanização. A concentração anormal destes metais na água, solo e ar contaminam as plantas e animais e conseqüentemente prejudicam a saúde humana (MELQUIADES *et al.*, 2011). Com isso, diversas técnicas analíticas são empregadas para monitoramento e identificação destes poluentes no meio ambiente, permitindo estabelecer a distribuição de elementos, o nível de poluição e o dano que estes elementos podem causar aos seus respectivos ecossistemas e aos seres humanos (MELQUIADES e APPOLONI, 2004).

Entre as técnicas analíticas, a fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) tem sido cada vez mais aplicada em análises ambientais por reunir várias características de interesse, como a análise não destrutiva, rápida, multi-elementar, e relativamente baixo custo, podendo ser aplicada diretamente em campo com equipamento portátil (MELQUIADES *et al.*, 2011; MELQUIADES e APPOLONI, 2004; BASTOS, MELQUIADES e BIASI, 2012).

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica bem estabelecida, desenvolvida ao longo do séc. XX, desde 1913, quando Moseley mostrou a relação entre a energia do raio X característico e o número atômico do elemento que o emitiu, diversas melhorias foram feitas nos detectores e tubos de raios X. Depois dos anos 1960 a técnica cresceu devido ao desenvolvimento de detectores de estado sólido e computadores (WOUBRAUSCHEK, STRELI e LINDGREN, 2010; BERTIN, 1970).

A XRF é fundamentada no princípio de que um átomo excitado pode emitir um raio X característico, cuja energia depende apenas do elemento que o emitiu. Este processo ocorre quando uma amostra é irradiada com raios X de energia suficiente para ionizar as camadas mais internas dos átomos, liberando uma vacância nesta camada. Quando um elétron de uma camada superior realiza uma transição para a vacância, ele emite um raio X fluorescente, que tem energia característica daquela transição e é única para cada elemento. O raio X fluorescente pode ser detectado, e sua energia indica a presença de determinado elemento na amostra. Porém, o raio X incidente na amostra também pode sofrer processos de espalhamento, como o Rayleigh (ou coerente) onde ocorre deflexão do fóton, mas não há perda de energia, e o espalhamento Compton (ou incoerente), no qual ocorre a deflexão do fóton e há perda de energia. Um detector captura os raios X eminentes da amostra e fornece informações qualitativas (presença de elementos) e quantitativas (concentração de elementos),

para a maioria dos elementos ( $Z > 11$ ). Na EDXRF os raios X detectados são distinguidos pela sua energia (WOUBRAUSCHEK, STRELI e LINDGREN, 2010; BERTIN, 1970).

Porém, a quantificação de elementos em amostras complexas exige procedimentos sofisticados de análise que levam em conta diversos parâmetros do equipamento e da amostra. No caso de análise de solos, sabe-se que um incremento de água na amostra aumenta a área sob os picos de espalhamento e atenua os picos de fluorescência no espectro. Como a concentração dos elementos é proporcional à área sob os picos de fluorescência, a presença de umidade na amostra pode levar a medidas subestimadas de concentração em até 20%. Com isso, a influência da umidade em espectros de raios X deve ser estudada para o desenvolvimento de técnicas de correção das concentrações (BASTOS, MELQUIADES e BIASI, 2012; GE, LAI e LIN, 2005). Uma maneira de se realizar este estudo é utilizando simulações computacionais de EDXRF.

Simulações computacionais no formalismo Monte Carlo de EDXRF são desenvolvidos há pelo menos 20 anos. Elas são úteis para previsões de espectro, auxílio em análises, otimização experimental e maior entendimento das interações entre a radiação e a matéria (VINCZE, JANSSEN e ADAMS, 1993). O simulador *MCSape* foi desenvolvido para estudar a interação de raios X com a matéria (FERNANDEZ *et al*, 2003). O objetivo deste trabalho é o estudo da influência da umidade em amostras de solo por meio de simulações computacionais do espectro de EDXRF, utilizando o simulador *MCSape*.

## 2. Métodos

Simulações computacionais de EDXRF foram realizadas utilizando o programa *MCSAPE1 v2.0*. Os parâmetros de entrada do programa são dados sobre a fonte de raios X, amostra e a geometria do sistema. A fonte de raios X simulada é discreta, os dados fornecidos ao programa são o número de raios X, a energia de cada raio e seus respectivos pesos relativos. Foram utilizados os raios X  $K\alpha$  e  $K\beta$  de Ag como alvo da fonte de excitação. Duas amostras certificadas foram medidas por EDXRF. O padrão de solo IAEA04 (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2007), para comparação de espectros (experimental e simulado) e o padrão de solo IPT42 (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2011) Argila São Simão para os testes de umidade. A espessura da amostra (escolhida arbitrariamente de forma a garantir a absorção total dos raios X, caracterizando amostra infinita) é de 0,5cm e ambos os ângulos de incidência de raios X na amostra e de detecção são de 45°.

**Tabela 1: Composição do padrão IPT 42**

Componente	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Perda ao fogo
Valor certificado (%)	51,9	32,2	1,09	0,96	0,07	0,05	0,19	0,02	0,47	12,9

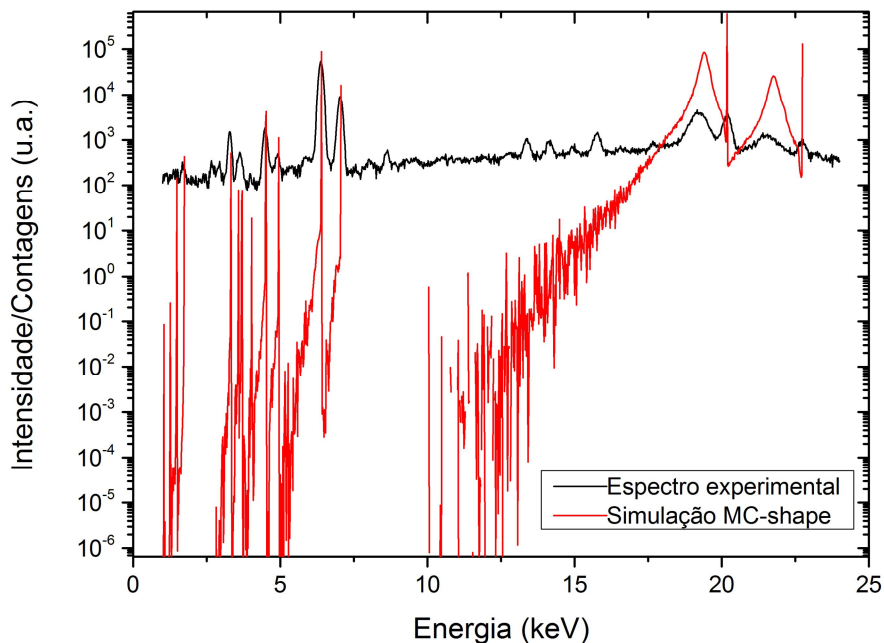
Fonte: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2011)

Várias simulações foram realizadas variando o percentual de umidade na amostra IPT42. A variação foi feita em incrementos de 5 em 5% dos elementos H e O relativos à massa total da amostra, entre 0 e 30%.

O peso dos demais elementos na amostra não foi alterado com a variação de umidade. A tabela 1 apresenta a composição elementar do padrão IPT 42. O elemento P não foi utilizado porque o simulador é limitado a dez elementos. A perda ao fogo foi compensada igualmente em H e O.

### 3. Resultados e discussão

O gráfico exposto na Figura 1 mostra a comparação entre os espectros experimental e simulado da amostra IAEA04. As posições de picos de fluorescência e de espalhamento estão de acordo, mas o programa não simulou corretamente o fundo espectral, nem o alargamento dos picos de fluorescência.

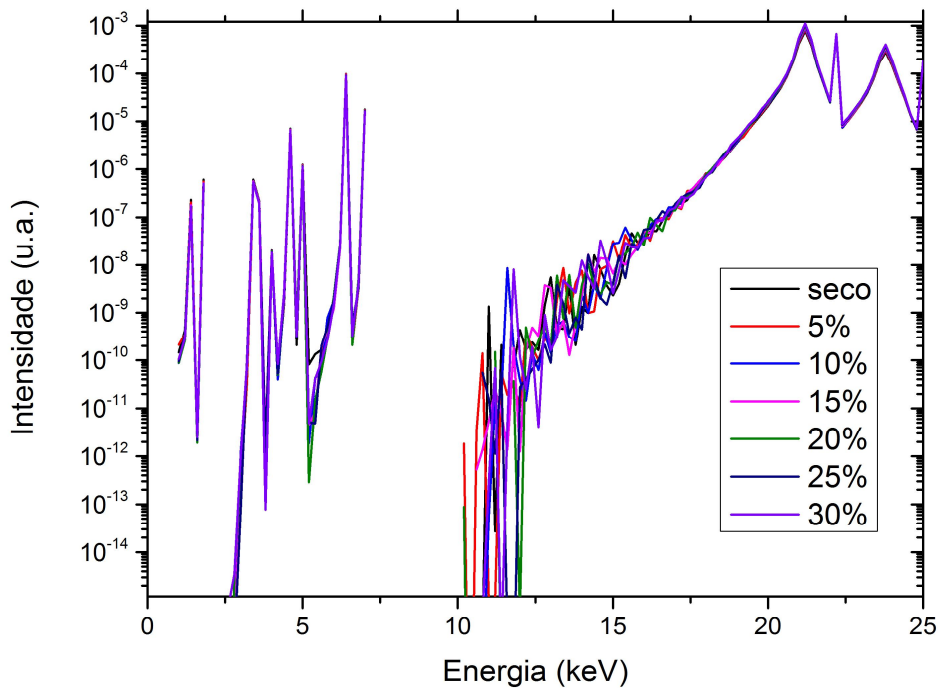


**Figura 1: Espectro simulado e experimental da amostra de solo IAEA04**

Esta limitação se deve ao fato do programa não levar em conta a influência do detector na simulação (VINCZE; JANSSEN; ADAMS, 1993; FERNANDEZ; SCOT, 2009). A

simulação também não leva em conta o espectro contínuo do tubo de raios X, já que a fonte de raios X do simulador é limitada à excitações discretas.

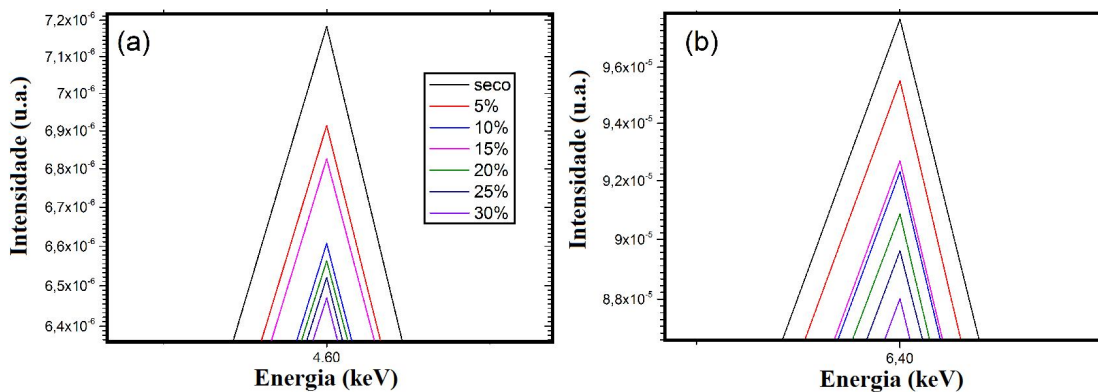
O gráfico da Figura 2 mostra os espectros obtidos, com a variação de umidade entre 0% e 30%. É possível identificar a presença dos elementos Al, Si, K, Ca, Ti e Fe (entre 0 e 8keV) e também os picos de espalhamento Compton e Rayleigh para a Ag. Contudo, não há diferença visível entre os espectros em termos da umidade nesta escala.



**Figura 2:** Espectros simulados da amostra de solo IPT42 Argila São Simão com variação de umidade entre 0% e 30%.

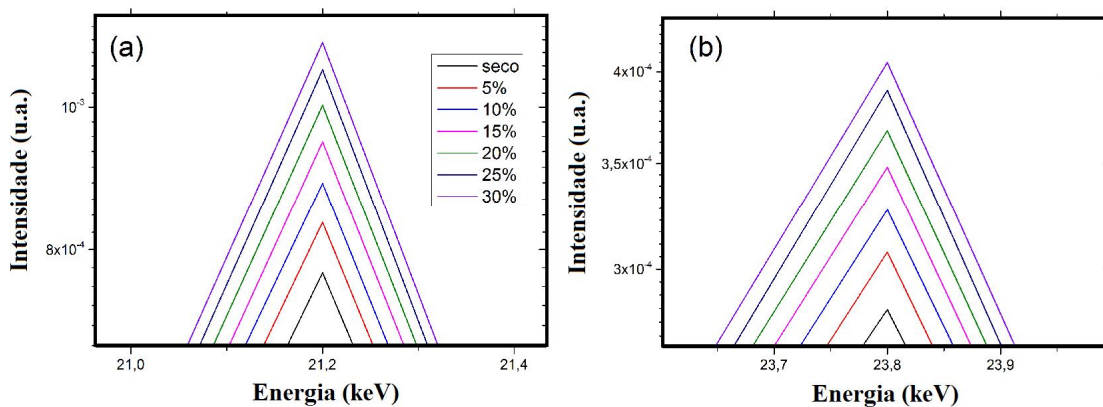
Os gráficos das Figuras 3 e 4 mostram a ampliação dos picos de Ti, Fe e espalhamento que são os picos mais intensos no espectro e serão considerados referencia neste estudo.

A Figura 3 mostra as variações dos picos  $K\alpha$  to Ti (a) e do Fe (b) com a umidade. Em geral, a área sob o pico diminui com o aumento de umidade, embora haja uma inversão dos picos de 10% e 15% em ambos os elementos.



**Figura 3: Variação do pico de fluorescência com a umidade da amostra: (a) Pico K $\alpha$  do Ti e (b) Pico K $\alpha$  do Fe.**

A Figura 4 mostra a variação do espalhamento Compton. A área sob os picos são maiores com o aumento de umidade. Os picos de espalhamento Rayleigh não mostraram um comportamento ordenado com a variação da umidade, portanto, nenhuma informação pôde ser obtida destes.



**Figura 4: Variação do espalhamento Compton com a umidade da amostra: espalhamento Compton (a) do pico K $\alpha$  da Ag e (b) do pico K $\beta$  da Ag.**

Embora os espectros simulados não estejam completos (pois falta o fundo espectral), os resultados mostram o potencial das simulações para a técnica. Da comparação de espectros (figura 1), pode-se ver que simulações de EDXRF são úteis para a análise de espectros. Como é possível prever espectros, uma aplicação geral é a utilização de simulações para reduzir o número de padrões na análise de amostras desconhecidas e otimizar processos de calibração.

Os resultados dos testes de umidade evidenciam o efeito da umidade nos espectros, de que um incremento na umidade causa um incremento no espalhamento e atenuação da fluorescência. A água presente na amostra absorve a radiação fluorescente e espalha a radiação primária. Este fato é fundamental para as técnicas de correção das concentrações de elementos em amostras úmidas. Em geral, estas técnicas utilizam a intensidade de

espalhamento para correção dos picos de fluorescência (GE, LAI e LIN, 2005).

#### 4. Conclusão

Os resultados deste trabalho mostram o potencial da aplicação de simulações de EDXRF para o melhoramento da técnica. A simulação dos efeitos da umidade do solo nos espectros serve de auxílio para validar as propostas de correções para medidas realizadas em campo. Porém, os espectros obtidos nas simulações estão incompletos.

O alargamento dos picos de fluorescência e o fundo espectral simulado não concordam com um espectro experimental e, portanto, nenhuma informação foi obtida destes, embora sejam componentes importantes no estudo dos efeitos da umidade, pois é possível utilizar o fundo espectral próximo aos picos de fluorescência como parâmetro de correção (BASTOS, MELQUIADES e BIASI, 2012).

A simulação do fundo espectral e da largura dos picos de fluorescência pode ser feita implementando as propriedades do detector na simulação, como a resolução e a eficiência (FERNANDEZ e SCOT, 2009). A implementação de uma rotina de simulação do espectro contínuo de tubos de raios X também é necessária. Estas melhorias devem ser suficientes para que os espectros simulados se aproximem mais dos espectros experimentais, permitindo avaliar o comportamento do fundo com a variação de umidade.

#### 5. Referências

BASTOS, R. O.; MELQUIADES, F. M.; BIASI, G. E. V. Correction for the effect of soil moisture on in situ XRF analysis using low-energy background. *X-Ray Spectrom.*, vol. 41, p. 304–307, 2012.

BERTIN, E. P.; *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, NY, 1970.

FERNANDEZ, J. E. *et al.* MCSHAPE: a Monte Carlo code for simulation of polarized photon transport. *Adv. X-Ray Analysis*. vol. 46, p. 363-368, 2003.

FERNANDEZ, J. E.; SCOT, V. Simulation of the detector response function with the code MCSHAPE. *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 78, nº 10, p. 882-887, 2009.

GE, L.; LAI, W.; LIN, Y. Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on *in situ* XRF analysis. *X-Ray Spectrom.*, vol. 34, p. 28–34, 2005.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Certificado de material de referência nº 0911: *Argila São Simão IPT 42*, 2011.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. PTXRFIAEA/04. Seibersdorf, 2007.

MELQUIADES, F. L. *et al.* Análise de Metais em Sangue de Bovinos e no Ambiente de

Criação de Bovinos por XRF. **Revista de Ciências Exatas e Naturais**, vol. 13, nº 1, p. 9-21, 2011.

MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, vol. 262, nº 2, p. 533-541, 2004.

VINCZE, L.; JANSSEN, K.; ADAMS, F. A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers—I: Unpolarized radiation, homogeneous samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 48, nº 4, Pages 553-573, 1993.

WOUBRAUSCHEK, P.; STRELI, C. LINDGREN, E. S. **Energy Dispersive, X-Ray Fluorescence Analysis**. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2010.

**Informações complementares dos autores:**

Dr. Fabio Luiz Melquiades: Docente no departamento de Física da UNICENTRO Guarapuava-PR, e-mail: [fmelquiades@unicentro.br](mailto:fmelquiades@unicentro.br) .