

Técnica de fluorescência (EDXRF) para análise de ferro em águas fluviais utilizando método de Monte Carlo

Fluorescence technique (EDXRF) for iron analysis in fluvial waters using Monte Carlo method

RESUMO

Luiza Satiko Matsueda
luiza.matsueda@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil

Edson Batista de Oliveira Junior
edsonboj@outlook.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil

Jaqueline Kappke Zambianchi
jaquelinekappke@professores.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil

O ferro é um metal pesado presente em rochas que sofrem processos de sedimentação ou é descartado na natureza sem o devido tratamento químico pelo ser humano. Se ingerido em elevadas quantidades (seja por água ou alimentos contaminados), acarreta diversos danos à saúde humana, desde dor abdominal até um estreitamento intestinal. Esse trabalho tem por objetivo a utilização do Método de Monte Carlo para a otimização de arranjos experimentais e comparação dos resultados com e sem filtro de prata. Foram realizadas seis simulações utilizando o software XRMC, com os mesmos parâmetros e só alterando a presença ou não do filtro de prata e os seguintes arranjos: (a) medida direta da água; (b) resíduo sólido de ferro difundido em papel filtro e (c) cilindro de ferro. A simulação com a maior contagem relativa de fótons foi com o cilindro de ferro sobre o papel filtro sem a presença do filtro de prata, porém esta apresentou as linhas de fluorescência do ânodo de prata. O limite de detecção mais baixo encontrado foi com a camada de ferro sobre o papel filtro, sendo este mais sensível e com aplicabilidade experimental para determinação da concentração de ferro conforme o Ministério da Saúde recomenda.

PALAVRAS-CHAVE: Ferro; Fluorescência de raios X; Monte Carlo.

ABSTRACT

Iron is a heavy metal present in rocks that triggers sedimentation processes or is discarded in nature without chemical treatment by humans. If ingested in high amounts (either by contaminated water or food), it causes the most diverse damages to human health, from abdominal pain to intestinal narrowing. This work aims to use Monte Carlo Method to optimize experimental arrangements and compare results with and without a silver filter. Six simulations were carried out using XRMC software, with the same parameters and only changing the presence or absence of the silver filter and the following arrangements: (a) direct water measurement; (b) solid iron residue diffused on filter paper and (c) iron cylinder. The simulation with the highest photon relative count was with the iron cylinder on the filter paper without the presence of the silver filter, however it presented fluorescence lines from the silver anode. The lowest limit detection found was with an iron layer on the filter paper, which is more sensitive and with experimental applicability for determining the iron concentration as recommended by the Ministry of Health.

KEYWORDS: Iron; X-ray Fluorescence; Monte Carlo.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

As atividades humanas geram impactos ambientais com consequências que podem ser devastadoras para o meio ambiente. O descarte de resíduos e de produtos químicos sem o devido tratamento, está se tornando cada vez mais frequente. Os resultados, principalmente na poluição hídrica e atmosférica, afetam negativamente a flora e fauna, por consequência a saúde humana. Dentre os mais diversos contaminantes, existem os metais pesados prejudiciais ao ecossistema e à saúde humana.

Não há apenas uma definição para metais pesados, pois pode acabar variando conforme a área de estudo e aplicação. Segundo Alloway (2013, p.11), metal pesado é todo aquele com densidade superior a 6 g/cm^3 ; já para Nies, são aqueles com densidade superior a 5 g/cm^3 (1999, p. 130). Então, a densidade é um fator relevante para definição dessa categoria de elementos químicos.

Os metais pesados são encontrados no meio ambiente como consequência de uma série de fatores, sejam estes geológicos com a sedimentação de rochas ou antropogênicos, resultantes diretos das ações do ser humano na natureza. Especificamente para a contaminação de metais pesados em águas fluviais, o excesso desses elementos são provenientes da poluição humana, como o descarte inadequado de resíduos químicos industriais, residenciais e agrícolas; pode ser por meio da deposição atmosférica, ou do intemperismo (também conhecido como meteorização), série de etapas do processo geológico que ocorre em todas as rochas expostas na superfície terrestre, onde ocorre uma degradação física e decomposição química (DAWSON, E. J.; MACKLIN, M. G., 1998, p.66).

O ferro está localizado na tabela periódica na família 4 e no grupo 8, pertencendo ao grupo de metais de transição. Com peso atômico relativo de 55,845 u e densidade de $7,874 \text{ g/cm}^3$, sendo o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (CARVALHO, 2014, p. 197). É um micronutriente essencial para o desenvolvimento da vida, sendo necessário para atividades metabólicas de plantas e dos seres humanos. O ferro é um micronutriente essencial para a saúde humana, a carência deste elemento afeta diretamente no metabolismo aeróbico, pois diminui a concentração plasmática de hemoglobina (DEVINCENZI, *et al*, 2000, p.5) e de enzimas presentes em processos oxidativos (VILARDI, *et al*, 2001, p.62). Em seres humanos, a elevada ingestão de ferro pode causar sérios riscos, caracterizando uma intoxicação por este elemento e iniciada com sintomatologia gastrointestinal, podendo desenvolver para taquicardia e taquipneia, disfunção multiorgânica, icterícia, coma, obstrução intestinal, entre outros (CRUZ; *et al*, 2017, p. 300).

A principal fonte de contaminação é o Material Sólido Particulado de Ferro, que em conjunto com um solo de pH ácido, acaba por aumentar a disponibilidade de ferro (com o aumento do pH, a velocidade de redução do ferro também se eleva), que será absorvido pelas plantas e concentrações muito altas podem causar danos ao DNA (CAMARGO, C. E. O; FREITAS, J. G.; 1985, p.67). O Ministério da Saúde determinou na portaria nº 518/2004 que o valor máximo permitido para o consumo humano de ferro, presente na água não deve exceder $0,3 \text{ mg/l}$ (PORTARIA, 2005, p. 21).

A Fluorescência de raios X é uma técnica analítica baseada na detecção de fótons com energia característica. Os raios X emitidos pela fonte excitam os

elétrons que são ejetados do átomo, deixando uma vacância. Um elétron de uma camada mais externa migra para a vacância deixada pelo elétron, emitindo um fóton com energia característica. Cada elemento possui linhas espectrais características e a intensidade detectada demonstra a concentração do elemento na amostra (JENKINS, R. *et al*, 1981).

Esse trabalho teve por objetivo geral a realização de simulações computacionais com fluorescência de raios X utilizando Método de Monte Carlo para a otimização de arranjos experimentais e determinação de limites de detecção para o ferro. Os objetivos específicos envolveram a comparação de arranjos experimentais utilizando um tubo de raios X sem e com a presença de um filtro de prata em três condições diferentes: uma amostra de ferro com água; amostra de ferro difundida no papel filtro e uma amostra de ferro formando uma camada superficial sobre o papel filtro.

MATERIAIS E MÉTODOS

As simulações computacionais são importantes ferramentas para o estudo de arranjos e otimização de técnicas experimentais. Estas simulações permitem o desenvolvimento de metodologias mais práticas e acessíveis, pois é possível prever situações em testes sem o uso dos equipamentos e materiais para o preparo das amostras.

Com a realização de simulações, os resultados tendem a se aproximar do resultado estimado, facilitando a otimização de processos práticos. Uma metodologia bastante comum é a Método de Monte Carlo ou MMC que foi desenvolvida por Ulam e Von Neumann. Esse método pode ser descrito como uma simulação que utiliza estatística e números aleatórios, para a obtenção de um resultado numérico, sendo bastante utilizados para a resolução de problemas financeiros e de física atômica (CATFLISH, R. E. *et al.*, 1998, p. 50).

Para a realização das simulações, foi utilizado um computador (processador intel core i7-4790K (4,00 GHz)x8 e 16 Gb RAM) do laboratório do grupo GIERX (Grupo de Imagens e Espectroscopia em Raios X) e um notebook pessoal (processador intel core i5-8250U (3.4 GHz) e 8 Gb RAM). As simulações utilizaram dois softwares, o XRMC e o XMI-MSIM (GOLOSIO, *et al*, 2014). O XRMC é um programa que utiliza sua própria linguagem de programação, por meio da qual é possível fornecer informações para a simulação de experimentos conforme a necessidade do usuário. No presente trabalho foram utilizados 9 arquivos para cada simulação realizada contendo as informações necessárias.

Um tubo de raios X possui um espectro polienergético, e para a aquisição do arquivo do espectro, foi utilizado o software XMI-MSIM (GOLOSIO, *et al*, 2014) no qual os dados do tubo. Nesse programa, foram gerados dois espectros diferentes: um com a presença do filtro de prata no tubo e janela de berílio, e outro apenas com a janela de berílio sem o filtro. Esses espectros foram plotados e adicionados com os demais arquivos já pré-existentes do programa. Os demais parâmetros da simulação permaneceram os mesmos. Para otimizar resultados, o sistema estava no vácuo e foi utilizado a concentração máxima de ferro permitida por lei 0,3 mg/l (PORTARIA, 2005, p. 21). Para a simulação, a fonte estava localizada 1000 cm de distância da amostra, para o feixe para diminuir o efeito da divergência do feixe,

sendo equivalente a um feixe paralelo. O tempo de exposição utilizado nas simulações foi de 500 segundos, a tensão de pico foi de 28 keV e a geometria utilizada forma um ângulo de 90° entre o tubo e o detector. Este se encontra a 5 cm de distância da amostra e possui 1024 canais.

As simulações utilizaram três diferentes arranjos: (a) medida direta da água; (b) resíduo sólido de ferro difundido em papel filtro de nitrato de celulose, com 4,5 cm de diâmetro, 0,01 cm de espessura e 1,4 g/cm³ de densidade; e (c) cilindro de ferro, com 4,0 cm de diâmetro, 3,0319x10⁻⁸cm de altura e densidade igual a 7,874 g/cm³ depositado sobre o papel filtro de nitrato de celulose. Para as simulações de (b) e (c) foi considerado o resíduo de ferro de um litro de água com uma concentração de 0,3 mg/l após o procedimento de filtração.

O limite de detecção (LD) é um dos fatores mais importantes para análise de elementos traços, este indica a concentração mínima detectável de um elemento dentro da amostra. Um elemento é considerado detectável quando a área do pico é no mínimo três vezes maior do que a área de fundo (BRUKER, 2011, p.63). Ele é calculado com base em uma inspeção estatística por meio da Eq. 1, na qual C é a concentração do elemento a ser detectado, NA é a área do pico de fluorescência em contagem de fótons, e NBG é a área de fundo abaixo ao pico de fluorescência em contagem de fótons.

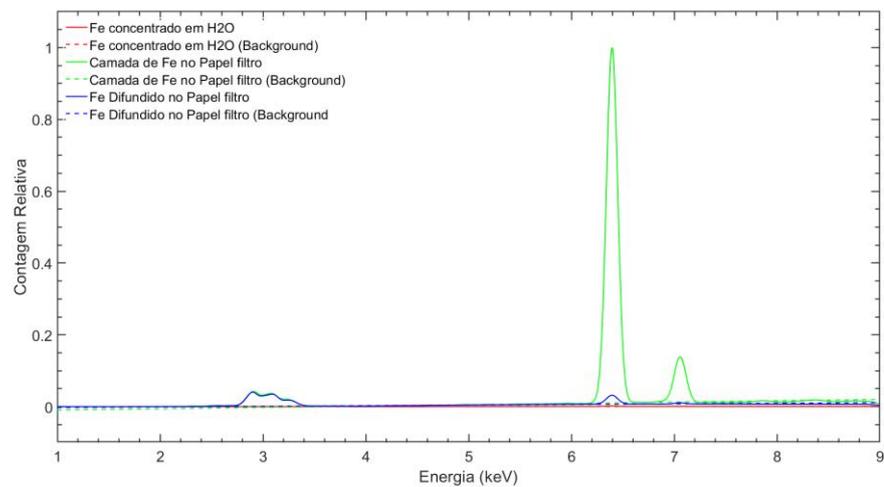
$$LD = C_{Fe} \left((3 \times \sqrt{NBG}) / NA \right) \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas 6 simulações todas elas para a detecção do ferro. Três simulações não adicionando o filtro de prata contendo apenas a janela de berílio e três com um tubo de raios X, mas com o uso de filtro de prata para as seguintes situações: i) ferro concentrado em uma amostra de água; ii) com uma camada cilíndrica de ferro, simulando a filtragem do ferro; iii) ferro difundido no papel filtro.

O Gráfico 1 apresenta os resultados obtidos nas simulações sem o filtro de prata para as três situações (i, ii e iii) descritas anteriormente. No início do Gráfico 1, na região de 2,7 a 3,5 keV, nota-se um ruído devido a fótons de fluorescência de várias linhas da camada L da prata que não foram atenuados, pois não tem filtro no tubo. A simulação com pico de maior área (em verde) é a que contém um cilindro de ferro sobre o papel filtro e a com menor sinal foi com o ferro concentrado em uma amostra de água (linha em vermelho).

Gráfico 1 - Simulações sem a presença do filtro de prata



Legenda: As simulações foram realizadas nas seguintes situações: (i) Ferro em água; (ii) Camada superficial de ferro no papel filtro; (iii) Ferro difundido em papel filtro.

Fonte: Autoria própria (2020).

Nos tubos de raios X é utilizado um filtro de um material metálico para remoção dos fótons de baixa energia. Esse filtro desloca o espectro do feixe, resultando em um feixe com maior energia média dos fótons, todavia esse filtro acaba por diminuir a quantidade de fótons pois parte é atenuada (BUSHONG, S., 2013 p. 346).

No Gráfico 2, cujos parâmetros alterados são a presença do filtro de prata adicional no tubo de raios X e a janela de berílio, a configuração que obteve também melhores resultados em relação aos demais foi a que continha o cilindro de ferro sobre o papel filtro. É possível notar que a presença do filtro de prata atenuou as linhas L de fluorescência da prata que estava entre o intervalo de 2,7 até 3,5 keV.

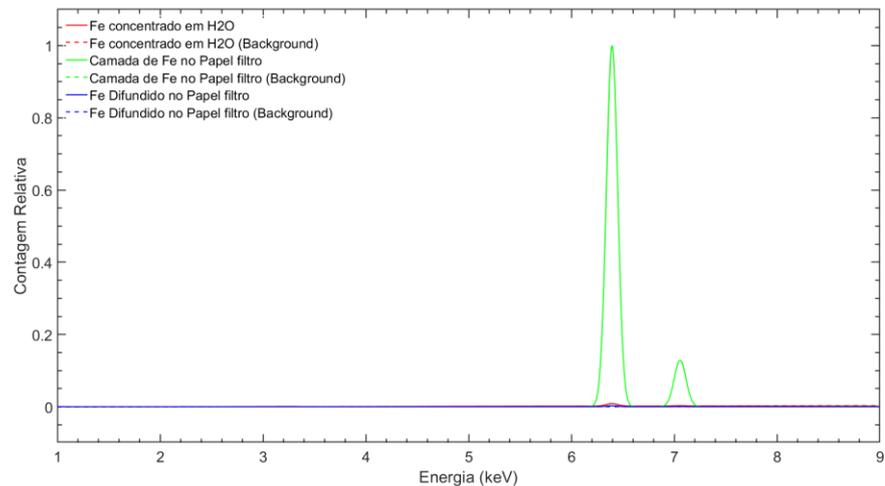
Melquiades (2007, p.105) demonstrou que a utilização de um ânodo com um filtro de mesmo material, obteve resultados com menos radiação de fundo, em relação aos que utilizavam filtro e anodo de materiais diferentes. Isso se deve pelo fato de que a utilização de dois materiais de mesma composição minimiza a quantidade de elementos contaminantes, reduzindo sua interferência no espectro.

O Gráfico 3 mostra uma comparação entre o sinal obtido para o arranjo com uma camada de ferro superficial ao filtro de papel com e sem o uso de filtro de prata no tubo de raios X, considerando que estas foram as melhores configurações experimentais. Com a sobreposição dos gráficos com os melhores resultados, nota-se que a contagem relativa com a presença do filtro de prata é menor, pois o mesmo barra fótons de baixa energia, porém diminui a radiação de fundo (responsável por aumentar o ruído).

Abaixo na Tabela 1 são apresentados os limites de detecção para o ferro encontrados nas seis simulações. O valor do limite de detecção é a massa de ferro necessária em 1 litro de água para que seja possível a detecção e quantificação deste elemento.

Para ser possível a realização experimental desta técnica, é necessário que o limite de detecção esteja abaixo do valor estabelecido por lei, pois assim é possível ter um método com melhor sensibilidade para a detecção do ferro que é de 0,3 mg/l (PORTARIA, 2005, p. 21) de acordo com o Ministério da Saúde.

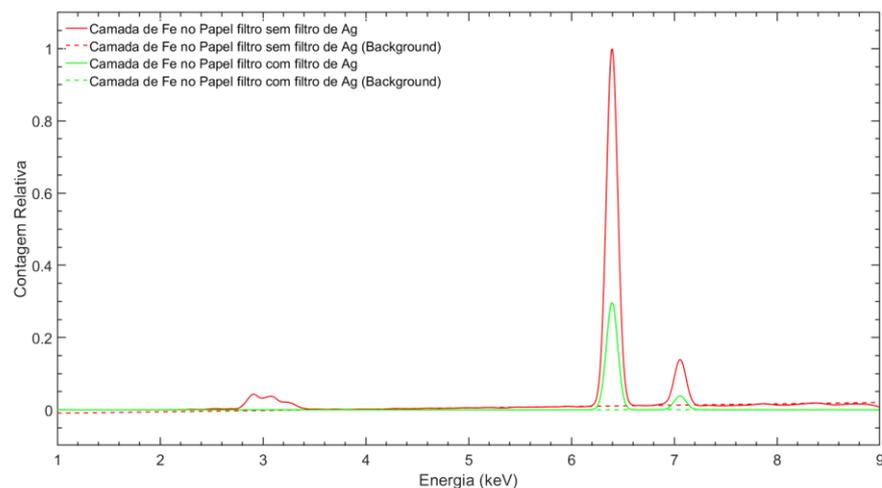
Gráfico 2 - Simulações com a presença do filtro de prata



Legenda: As simulações foram realizadas nas seguintes situações: (i) Ferro em água; (ii) Camada superficial de ferro no papel filtro; (iii) Ferro difundido em papel filtro.

Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 3 - Comparação entre as simulações com e sem a presença do filtro de prata



Legenda: A simulação foi realizada na seguinte situação: (ii) Camada superficial de ferro no papel filtro.

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 1 - Limites de detecção

Simulação	Limite de Detecção (g/l)
Ferro em amostra de água - Sem Filtro de Prata.	4,7652e-5
Camada de ferro sobre filtro de papel - Sem Filtro de Prata.	3,5197e-8
Ferro difundido em filtro de papel - Sem Filtro de Prata.	1,0570e-5
Ferro em amostra de água - Com Filtro de Prata.	3,6192e-6
Camada de ferro sobre filtro de papel - Com Filtro de Prata.	6,3178e-9
Ferro difundido em filtro de papel - Com Filtro de Prata.	1,1002e-7

Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos através das simulações computacionais foi possível comprovar a eficácia da presença do filtro de prata para a redução de ruídos e interferência de sinal proveniente do material constituinte do ânodo, conforme Melquiades (2007, p. 105) demonstrou experimentalmente. A simulação com maior contagem relativa de fótons foi sem a presença do filtro de prata, mas esta apresentou as linhas de fluorescência da prata. Todos os limites de detecção possuem valores abaixo do que é permitido por lei, sendo possível qualquer uma das metodologias detectar o ferro, porém a com menor limite de detecção foi a simulação com a presença do filtro de prata e com a camada de ferro resultante do processo de filtragem.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e amigos pelo apoio; ao Felipe e Professor Marcelo por fornecer os códigos para a realização deste projeto e à UTFPR pela qualidade de ensino.

REFERÊNCIAS

- AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. Total reflectance x-ray spectrometry. *Advances in X-ray Analysis*, Cambridge University Press, v. 28, p. 1–10, 1984.
- ALLOWAY, Brian J. Sources of heavy metals and metalloids in soils. In: *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht, 2013. p. 11-50.
- BUSHONG, Stewart C. Radiologic science for technologists-E-book: physics, biology, and protection. Elsevier Health Sciences, 2013. p. 346-347.
- BRUKER. User Manual: TXRF Spectrometer for element analysis - S2PICOFOX. Germany, 2011, p.63.

CAMARGO, Carlos Eduardo de Oliveira; FREITAS, José Guilherme de. Tolerância de cultivares de trigo diferentes níveis de ferro em solução nutritiva. *Bragantia*, v. 44, n. 1, p. 65-75, 1985.

CAFLISCH, Russel E. *et al.* Monte carlo and quasi-monte carlo methods. *Acta numerica*, v. 1998, p. 1-49, 1998.

CARVALHO, Pedro Sérgio Landim de *et al.* Minério de ferro. 2014.

CRUZ, Raquel Moreira da *et al.* Intoxicação Aguda por Ferro: Uma Entidade Frequentemente. *Medicina Interna*, v. 24, n. 4, p. 300-303, 2017.

DAWSON, E. J.; MACKLIN, M. G. Speciation of heavy metals in floodplain and flood sediments: a reconnaissance survey of the Aire Valley, West Yorkshire, Great Britain. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 20, n. 2, p. 67-76, 1998.

DEVINCENZI, Macarena Urrestarazu; RIBEIRO, Luciana Cisoto; SIGULEM, Dirce Maria. Anemia ferropriva na primeira infância—I. *Compacta-Temas Nutr Aliment*, v. 1, n. 2, p. 5-17, 2000.

JÄRUP, Lars. Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, v. 68, n. 1, p. 167-182, 2003.

JENKINS, Ron; GOULD, R. W.; GEDCKE, Dale. *Quantitative x-ray spectrometry*. Nova Iorque, p. 588, 1981.

MELQUIADES, Fábio. Medida da concentração de metais em água com equipamento portátil de EDXRF. 2007. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2007.

NIES, Dietrich H. Microbial heavy-metal resistance. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 51, n. 6, p. 730-750, 1999.

PORTARIA, M. S. n. 518/2004. Série E. Legislação Saúde, Ministério da Saúde, Brasília, 2005.

VILARDI, Teresa Cristina Ciavaglia; RIBEIRO, Beatriz Gonçalves; SOARES, Eliane de Abreu. Distúrbios nutricionais em atletas femininas e suas inter-relações. *Revista de Nutrição*, v. 14, n. 1, p. 61-69, 2001.