



Detecção de Níquel em Água por EDXRF via Simulação Numérica de Monte Carlo

Detection of Nickel in Water by EDXRF through Numerical Simulation of Monte Carlo

Leonardo de Santa Duarte (orientado) *, Pedro Zambianchi Júnior (orientador) †

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estabelecer o Limite de Detecção e as melhores energias para os experimentos de detecção de níquel em amostras líquidas e filtradas, através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva via simulações numéricas de Monte Carlo. As simulações foram realizadas pelo software XRMC que, tem por finalidade calcular via Monte Carlo, através de distribuições teóricas de probabilidade, as interações dos raios X com a matéria. As amostras simuladas foram duas, uma líquida e a outra filtrada. A concentração considerada para as simulações numéricas da amostra líquida foi de 12 mg/L e para as simulações numéricas da amostra filtrada foi de 0,012 mg/L. A linha de fluorescência do níquel utilizada para a composição de todos os gráficos foi a $K\alpha 1 - 7,478.15 \text{ keV}$. Para o níquel em água o melhor valor do LD foi de $1,494 \times 10^{-09} \text{ g/g}$. Para o níquel filtrado o menor LD encontrado foi de $3,051 \times 10^{-06} \text{ g/g}$. Sendo assim, as melhores energias para detecção do níquel, tanto em água quanto no filtro, sem influência do *background* e com o melhor valor de Limite de Detecção foram a de 8,9 keV e 9,9 keV, respectivamente.

Palavras-chave: Fluorescência de raios X. Níquel.

ABSTRACT

This work aims to establish the Detection Limit and the best energies for nickel detection experiments in liquid and filtered samples, through the technique of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry via numerical Monte Carlo simulations. The simulations were performed using XRMC software, which aims to calculate the interactions of X-rays with matter via Monte Carlo via theoretical probability distributions. The simulated samples were two, one liquid and the other filtered. The concentration considered for the numerical simulations of the liquid sample was 12 mg/L and for the numerical simulations of the filtered sample was 0,012 mg/L. The nickel fluorescence line used for the composition of all graphs was $K\alpha 1 - 7,478.15 \text{ keV}$. For nickel in water the best value of the LD was $1,494 \times 10^{-09} \text{ g/g}$. For filtered nickel the lowest LD found was $3,051 \times 10^{-06} \text{ g/g}$. Therefore, the best energies for detection of nickel, both in water and in the filter, without the influence of the background and with the best value of Limit of Detection were 8,9 keV and 9,9 keV, respectively.

Keywords: X-ray fluorescence. Nickel.

1 INTRODUÇÃO

A água potável e de boa qualidade é fundamental para a saúde e o bem estar humano. No Brasil foi desenvolvida a resolução n° 357 da CONAMA que traz, dentre outras informações, os padrões referentes à qualidade da água fornecida e as condições e padrões de lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos.

* Curso Superior de Tecnologia em Radiologia; leonardoduarte@alunos.utfpr.edu.br.

† Departamento Acadêmico de Física; zambianchi@gmail.com.



Metal pesado refere-se aos átomos com densidade superior a $6,0 \text{ g/cm}^3$ localizados na região central da tabela periódica, como por exemplo o níquel (Ni). A presença dos metais pesados em efluentes revelam um grande problema de acumulação durante os ciclos ecobiológicos quando não há a devida purificação destes efluentes que contenham íons metálicos, devido a natureza tóxica e não biodegradável dos metais pesados (SILVA, 2010).

Apesar dos poluentes de meios aquáticos mais sérios serem definidos como microrganismos patogênicos, ou seja, aqueles que estão presentes nos excrementos de seres humanos e de animais, sendo eles: vírus, bactérias e parasitas, outros elementos tais como os metais pesados, também podem comprometer seriamente o meio aquático (GRASSI, 2001).

O níquel é um metal pesado normalmente associado aos sulfetos de ferro e cobre, depósitos aluviais e óxidos ou hidróxidos (LEE, 1996). As principais fontes de natureza humana do níquel encontram-se associada à prática de queima de combustíveis fósseis, processos de mineração e fundição de metal, fusão e modelagem de ligas metálicas e indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2001). A toxicidade do níquel é pouco referenciada na literatura, entretanto estudos demonstram que este elemento tem alto potencial carcinogênico (SIMÕES, 2007).

Para a detecção dos níveis de níquel em água, no presente trabalho, a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF) será simulada por Monte Carlo. Esta técnica não destrutiva é aplicável diretamente nas amostras, sem que haja a necessidade de uma preparação complexa dela. Entretanto, esta técnica apresenta a desvantagem de não ser suficientemente precisa quando comparada às técnicas de espectrometria atômica, mas possui vantagens tais como simplicidade na preparação da amostra, baixo custo, uso de reagentes em quantidades muito pequenas e poucas vidrarias, produz pouco resíduo químico e dispensa a decomposição da amostra (TEIXEIRA et al., 2012).

A fonte de raios X usadas nas simulações será a fonte de luz síncrotron. Ela tem propriedades únicas, que a tornam desejável para experimentos de EDXRF, entre elas está a capacidade de produção de feixes em uma ampla gama de energias. Além disso, tais como o alto fluxo de fótons, energia do feixe contínua e monocromatizada, baixa divergência angular e polarizada (GRIEKEN; MARKOWICZ, 2001).

O objetivo deste trabalho é estabelecer o Limite de Detecção e as melhores energias para os experimentos de detecção de níquel em amostras líquidas e filtradas, através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva via simulações numéricas de Monte Carlo.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

As simulações foram realizadas nos computadores cedidos pelo Laboratório de Imagens e Espectroscopia de Raios X da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e um computador pessoal. Utilizando o software XRMC foram feitas todas as simulações com a geometria de 90° , vide Fig. 1. Ao todo foram realizadas 10 (dez) simulações de 2 (duas) horas cada, totalizando 20 (vinte) horas de simulação computacional.

A concentração considerada para as simulações numéricas da amostra líquida foi de $0,012 \text{ mg/L}$ (MEL-QUIADES et al., 2008). Houve a necessidade de aumentar a concentração inicial real em um fator de 1000x - passando para 12 mg/L - dessa forma o software XRMC consegue detectar um bom sinal com menor ruído, tornando o cálculo do limite de detecção possível.

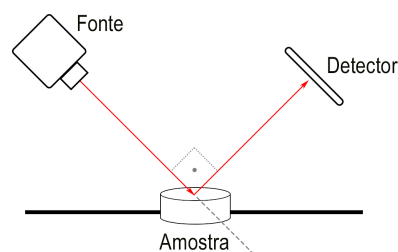
Para a amostra filtrada simulada, foi considerado o papel filtro da Millipore Indústria e Comércio LTDA, modelo HAWP04700, membrana em ésteres de celulose (nitrato 75% – 80% e acetato), $0,45 \mu\text{m}$ de tamanho de poro, 47 mm de diâmetro, $9,6 \text{ cm}^2$ de área efetiva, branca e lisa com espessura de $150 \mu\text{m}$. A concentração

considerada para as simulações numéricas foi de $0,012 \text{ mg/L}$ (MELQUIADES et al., 2008)). Como a amostra foi filtrada, modelou-se um filme cilíndrico extremamente fino de níquel depositado no filtro de ésteres, correspondente a área de contato da passagem do líquido com as seguintes dimensões: 43 mm de diâmetro, $9,2763 \times 10^{-8} \text{ mm}$ de altura e $14,52201204 \text{ cm}^2$ de área efetiva.

A linha de fluorescência do níquel utilizada para a composição de todos os gráficos foi a $K\alpha 1 - 7,478.15 \text{ keV}$ (TAUHATA et al., 2013).

Os parâmetros de simulação do síncrotron para níquel em água e filtrado são: (a) Ângulo entre fonte e detector de 90° , como mostra a Fig. 1; (b) Distância real entre fonte e amostra de $1,07 \text{ cm}$, entretanto para a simulação foi utilizado a distância de 1000 cm para que o feixe monocromático chegue paralelo à amostra; (c) Para a amostra simulada dissolvida em água foi utilizado um porta amostra de PMMA nas seguintes dimensões: 60 mm de diâmetro, $8,0 \text{ mm}$ de altura com a parede de espessura de $2,0 \text{ mm}$; (d) A amostra líquida simulada dentro do porta amostra de PMMA corresponde a $5,0 \text{ mm}$ de altura com uma camada fina de ar de $1,0 \text{ mm}$ de espessura acima; (e) Para as amostras simuladas filtradas foi simulado o papel filtro juntamente com o filme cilíndrico de níquel nas dimensões anteriormente citadas; (f) O ar ambiente simulado possui a seguinte composição: $0,0124\%$ de Carbono, $75,5267\%$ de Nitrogênio, $23,1781\%$ de Oxigênio e $1,2827\%$ de Argônio; (g) O detector simulado foi o SuperSDD Amptek 25 mm^2 com 2400 canais, distante 5 cm da amostra; (h) Intensidade total do feixe de 10^{15} fótons; (i) A energia do feixe simulada foi variada aumentando-se em passos de $0,5 \text{ keV}$ a partir da energia de $8,4 \text{ keV}$ para ambas as amostras. Essa energia simulada é ligeiramente acima à energia de ligação da camada K edge ($8,399 \text{ keV}$).

Figura 1 – Esquema da fonte, detector e amostra - geometria de 90° .



Fonte: Autoria própria (2021).

O Limite de Detecção é dado pela Equação (1).

$$LD = C_{Ni} \times \frac{3 \times \sqrt{N_B}}{N_{Ni}} \quad (1)$$

LD é o limite de detecção, C_{Ni} a concentração de massa do níquel, N_B a área de contagem de fundo (background) e N_{Ni} a área da contagem de fótons do pico de fluorescência (TIWARI; SINGH; SAWHNEY, 2005). O LD é o menor valor detectável da concentração do elemento na amostra (AIGINGER; WOBRAUSCHEK, 1984).

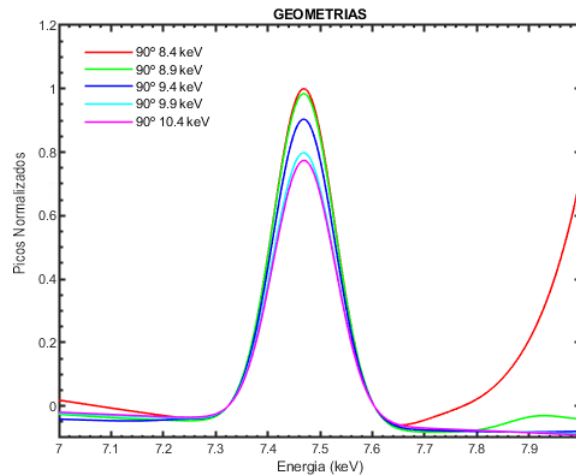
3 RESULTADOS

As simulações numéricas do níquel em água exibiram a linha característica $k\alpha 1$ ($7,478.15 \text{ keV}$) de fluorescência, possibilitando o cálculo do LD. É possível observar na Fig. 2 a comparação entre os picos característicos de fluorescência do níquel em água ($K\alpha 1 - 7,478.15 \text{ keV}$) normalizados pelo maior pico correspondente e com

background subtraído. A Tab. 1 exhibe os valores encontrados do cálculo do LD para as amostras de 01 a 05.

Para o níquel em água as simulações 03, 04 e 05 foram as menos afetadas pelos picos dos espalhamentos *Rayleigh* e *Compton*. O melhor valor do LD foi o obtido na simulação 02.

Figura 2 – Comparação dos picos de fluorescência do níquel em água. Simulações 01 a 05.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 1 – LD - Níquel em água a 90º com variação de energia em passos de 0,5 keV.

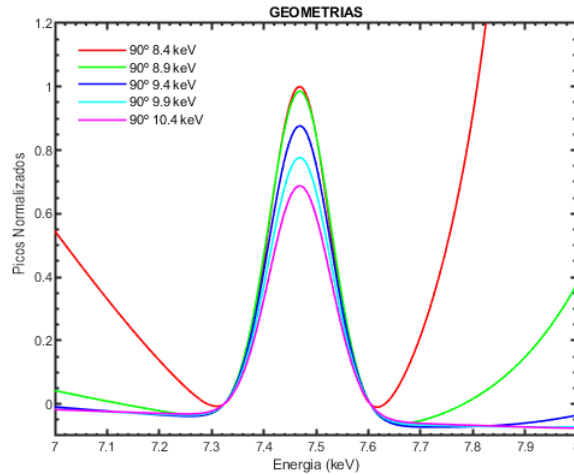
Nº da simulação	Energias	LD (g/g)
01	8,4 keV	$1,774 \times 10^{-09}$
02	8,9 keV	$1,494 \times 10^{-09}$
03	9,4 keV	$1,549 \times 10^{-09}$
04	9,9 keV	$1,592 \times 10^{-09}$
05	10,4 keV	$1,623 \times 10^{-09}$

Fonte: Autoria própria (2021).

As simulações numéricas do níquel filtrado tiveram sinal característico de fluorescência captado na linha $K\alpha 1$ (7,478.15 keV), possibilitando o cálculo do LD. É possível observar na Fig. 3 a comparação entre os picos característicos de fluorescência do níquel filtrado ($K\alpha 1$ - 7,478.15 keV) normalizados pelo maior pico correspondente e com *background* subtraído. A Tab. 2 exhibe os valores encontrados do cálculo do LD para as amostras de 06 a 10.

Para o níquel filtrado as simulações 09 e 10 tiveram a menor influência do *background* para o cálculo do LD. A simulação 09, para níquel filtrado, teve o menor LD encontrado.

Ao final de todas as simulações, tanto para níquel em água quanto para níquel filtrado, as simulações com os melhores valores encontrados são exibidos na Tab. 3. As energias que apresentaram o melhor LD para o níquel, em água e filtrado, são respectivamente a de 8,9 keV e 9,9 keV.

Figura 3 – Comparação dos picos de fluorescência do níquel filtrado. Simulações 06 a 10.


Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 2 – LD - Níquel filtrado a 90° com variação de energia em passos de 0,5 keV.

Nº da simulação	Energias	LD (g)
06	8,4 keV	$8,323 \times 10^{-06}$
07	8,9 keV	$3,963 \times 10^{-06}$
08	9,4 keV	$3,166 \times 10^{-06}$
09	9,9 keV	$3,051 \times 10^{-06}$
10	10,4 keV	$3,192 \times 10^{-06}$

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 3 – Melhores valores de LD e energia para o níquel em água e filtrado.

Nº da simulação	Energias	Amostra	LD (g)
02	8,9 keV	Líquida	$1,494 \times 10^{-09} \text{ g/g}$
09	9,9 keV	Filtrada	$3,051 \times 10^{-06} \text{ g}$

Fonte: Autoria própria (2021).

4 CONCLUSÕES

Como principais resultados desta pesquisa, é possível elencar que as simulações 03, 04 e 05, da amostra que contém níquel em água, foram menos afetadas pelos picos dos espalhamentos *Rayleigh* e *Compton* e pelo *background*. O melhor valor do Limite de Detecção encontrado ($1,494 \times 10^{-09} \text{ g/g}$) foi o obtido na Simulação 02. Para as simulações da amostra que contém níquel filtrado, as simulações 09 e 10 tiveram a menor influência do *background* e das radiações de espalhamento para o cálculo do Limite de Detecção. A Simulação 09 teve o menor Limite de Detecção obtido ($3,051 \times 10^{-06} \text{ g}$).

Sendo assim, as melhores energias para detecção do níquel, tanto em água quanto no filtro, sem influência do *background* e com o melhor valor de Limite de Detecção foram a de 8,9 keV e 9,9 keV, respectivamente. Os valores de Limite de Detecção encontrados neste trabalho mantiveram-se abaixo dos limites da Resolução Nº 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Portanto, conclui-se que a EDXRF é uma técnica experimentalmente viável para a detecção de níquel dissolvido em água ou filtrado.



As conclusões aqui apresentados demonstram que simulações numéricas de Monte Carlo aplicadas a técnica EDXRF são uma ferramenta importante na otimização de experimentos de fluorescência de raios X.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e amigos pelo apoio; ao Professor Marcelo por fornecer os códigos para a realização deste projeto; aos professores Pedro e Jaqueline pelas orientações e à UTFPR pela qualidade de ensino.

REFERÊNCIAS

- AISINGER, Hannes; WOBRAUSCHEK, Peter. Total reflectance X-ray spectrometry. **Advances in x-ray Analysis**, Cambridge University Press, v. 28, p. 1–10, 1984.
- CETESB. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, SP: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2001. 232 p.
- GRASSI, Marco Tadeu. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 1, n. 1, p. 31–40, 2001.
- GRIEKEN, René E. Van; MARKOWICZ, Andrzej A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. 2. ed. New York, USA: Marcel Dekker, Inc., 2001. 984 p.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 4. ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher Ltda, 1996. 452 p.
- MELQUIADES, Fábio L. et al. Monitoramento de metais nos lagos igapó em Londrina, PR, usando a metodologia de EDXRF. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 29, n. 2, p. 129–138, 2008.
- SILVA, Roberta Pereira. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. Ago. 2010. 101 f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. Disponível em: [🔗](#).
- SIMÕES, Elke Cliquet. **Diagnóstico ambiental em manguezais dos complexos estuarinos da Baixada Santista e Cananéia no tocante a metais e compostos organoclorados**. 2007. Mestrado em Química Analítica – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- TAUHATA, L et al. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. 9ª. **Ed. Rio de Janeiro/Brasil: Instituto de Radioproteção e Dosimetria**, 2013.
- TEIXEIRA, Arlete Paixão et al. Determinação de Mn e Zn em arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios x de energia dispersiva. **Química Nova** [online], v. 35, p. 1133–1136, 2012. ISSN 1678-7064. DOI: [10.1590/S0100-40422012000600012](https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000600012). Disponível em: [🔗](#).
- TIWARI, MK; SINGH, AK; SAWHNEY, KJS. Sample preparation for evaluation of detection limits in X-ray fluorescence spectrometry. **Analytical Sciences**, The Japan Society for Analytical Chemistry, v. 21, n. 2, p. 143–147, 2005.