

## 4 Técnicas Analíticas

### 4.1.PIXE

A descoberta dos raios X ocorreu em 1895 com o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, quando realizava experimentos de descargas elétricas dentro de um tubo de vidro onde o ar fora rarefeito.

Os raios X são empregados nas mais variadas linhas de pesquisa, sendo algumas delas: (1) a difratometria de raios X, responsável pela análise da estrutura e constituição de muitas substâncias químicas complexas, possibilitando a identificação da composição mineralógica da amostra, e a (2) fluorescência de raios X, possibilitando a determinação da composição química de elementos presentes em amostras, permitindo uma análise qualitativa e principalmente quantitativa.

A fluorescência de raios X (**XRF – X-Ray Fluorescence**) é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, íons, raios X ou gama com energias apropriadas. A XRF basicamente divide-se em duas variantes analíticas distintas: a baseada na dispersão por comprimento de onda (WDXRF), existente em mais de 15.000 laboratórios no mundo, e a dispersão por energia (EDXRF), em 3.000 laboratórios. A WDXRF desenvolveu-se nos meados da década de 60, enquanto que a EDXRF dez anos após, com o surgimento dos detectores semicondutores de silício e germânio. As sub variantes da técnica EDXRF, além da convencional, são: (1) a fluorescência de raios X por reflexão total (**TXRF – Total Reflection X-Ray Fluorescence**), possuindo vantagens como quantidades diminutas das amostras (da ordem de 5 µl) e menores valores de limites de detecção em relação à EDXRF convencional; (2) a microfluorescência de raios X ( $\mu$ -XRF), sendo a única a fornecer informações sobre a distribuição elementar na amostra. Nestas técnicas e variantes, normalmente se utiliza raios X de elementos alvo (Mo, Rh, etc) de um tubo de raios X, e mais recentemente raios X da luz síncrotron. Há outras

técnicas de grande interesse que utilizam os raios X característicos produzidos para análises qualitativas e quantitativas, tais como em microscopia eletrônica de varredura (**SEM – Scanning Electron Microscopy**), e emissão de raios X induzida por próton (**PIXE – Proton Induced X-Ray Emission**).

A demanda pelo PIXE no campo das ciências ambientais aumentou muito nos últimos anos. Nesse campo, existe a necessidade da análise de muitas amostras de aerossóis compostas por elementos de número atômico (Z) alto.

Em relação aos diversos métodos de espectrometria o PIXE tem algumas vantagens importantes: seção de choque para a excitação dos átomos com feixe de prótons de baixa energia não varia muito com Z se comparado ao métodos de ativação neutrônica. Em combinação com um método de concentração o método de PIXE é capaz de determinar elementos de interesse em níveis de ppm, ppb e até mesmo sub-ppb. (Johansson, J. L., 1995). Então esse método torna-se uma importante ferramenta de pesquisa para a determinação de elementos traços no meio ambiente assim como em organismos humanos e tecidos.

Devido às suas características como a rapidez nas respostas e baixo limite de detecção, da ordem de nanogramas, ele vem sendo amplamente usado em todo o mundo na análise de aerossóis (Johansson, 1976; Nelson *et al.*; 1977; De Pinho *et al.*, 1979; Kiss *et al.*, 1980; Artaxo *et al.*, 1992; Flores *et al.*, 1993; Bohgard, 1983; Dias da Cunha *et al.*, 1995).

#### **4.1.1. Método PIXE (PARTICLE INDUCED X RAY EMISSION)**

A técnica de PIXE baseia-se na produção de Raio X devido a interação entre um feixe de partículas carregadas e os átomos dos elementos presentes na amostra. Quando uma partícula carregada incide em um alvo, existe uma probabilidade de que um elétron de uma camada interna seja ejetado como resultado da colisão da partícula com um átomo da amostra. A ejeção do elétron resulta na criação de uma vacância e deixa o átomo num estado excitado. A desexcitação do átomo ocorre quando um elétron de uma camada ou subcamada imediatamente superior preenche a vacância. A energia liberada pode ser cedida a um elétron ou emitida na forma de raio-X característico, esse raio-X se deve ao fato dos fótons emitidos serem monoenergéticos e revelarem detalhes da estrutura atômica do elemento químico, assim sua energia e intensidade relativa permitem a identificação e quantificação do elemento de origem.

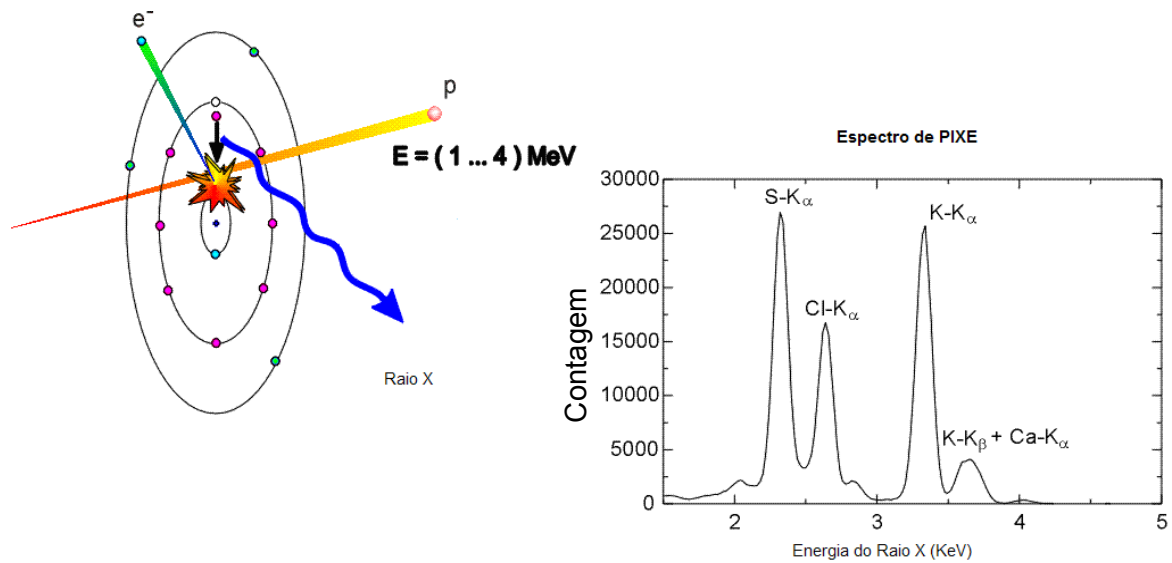


Figura 16 Emissão de Raio X característico e espectro de PIXE.

O número ( $N_X$ ) de raios-X emitidos por unidade de volume depende da seção de choque do elemento para produção de raios-X por prótons de energia  $E$ , do número de átomos do elemento presentes na amostra e do número de prótons que incidem sobre a amostra (De Pinho, 1979). Deste modo,  $dN_X$  é dado por:

$$dN_X = \sigma_X(E) P(x, y) n(x, y, z) dv \quad \text{eq. (2)}$$

Onde:

$dv$  – elemento de volume;

$n(x, y, z)$  – número de átomos do elemento por unidade de volume;

$P(x, y)$  – número de prótons por unidade área do feixe incidente com energia  $E$ ;

$\sigma_X(E)$  – seção de choque do elemento para produção de raios X devido a prótons de energia  $E$ ;

Uma fração do número total de raios X induzidos na amostra é auto-absorvida. Esta fração pode ser quantificada considerando-se a espessura da amostra ( $z$ ) e o coeficiente de atenuação da amostra ( $\mu$ ).

A fração de raios X detectada pelo detector depende da geometria o arranjo experimental. Como a amostra e o detector estão em vácuo ( $10^{-6}$  torr),

pode-se desprezar a atenuação dos raios X pelo meio. Deste modo, o número de raios X é dado por:

$$dN_x = \sigma_x(E) \times e^{-\mu z} \times \frac{\Omega}{4\pi} \times P(x, y) n(x, y, z) dv \quad \text{eq.(3)}$$

Onde:

$\frac{\Omega}{4\pi}$  - ângulo sólido do detector;

$z$  - espessura do alvo;

$\mu$  - coeficiente de absorção linear da amostra;

$\varepsilon$  - eficiência do detector;

Como a seção de choque para a produção de raio-X  $\sigma_x(E)$  depende da energia do próton incidente a espessura "t" da amostra deve ser fina o suficiente de modo que o efeito de perda do próton incidente seja pequeno, podendo ser desprezado. Nesta aproximação pode-se também desprezar o efeito de absorção dos raios-X emitidos. No caso de alvos finos a seção de choque de produção de raios-X para prótons incidindo com uma energia  $E_0$ ,  $[\sigma_x(E_0) = \sigma_x(E)]$  sendo E a energia do próton depois de atravessar o alvo.

Supondo-se um feixe de prótons com densidade homogenea, o número de prótons por seção reta do feixe é dado por:

$$P(x, y) = \frac{P}{S} \quad \text{eq. (4)}$$

onde:

P – número total de partículas do feixe;

S – área do feixe;

Deste modo, o número total de raios X emitidos pela amostra por unidade de volume é dado por:

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \times \varepsilon \times \sigma_x(E_0) \times \frac{P}{S} \int [n(x, y, z) \times dx dy dz] \quad \text{eq. (5)}$$

O número total (N) de átomos de um elemento num volume (V) é dado por:

$$N = \int [n(x, y, z) dx dy dz] \quad \text{eq. (6)}$$

N se relaciona com a massa (M) do elemento presente na amostra através da seguinte expressão:

$$N = \frac{M \times N_a}{A} \quad \text{eq. (7)}$$

Onde:

M – massa do elemento;

Na – número de Avogrado;

A – massa atômica do elemento;

Assim o número de raios-X produzidos por um feixe de prótons com energia  $E_0$  é:

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \times \varepsilon \times \sigma_x(E_0) \times \frac{Q \times M}{2,66 \times 10^{-9} \times S \times A} \quad \text{eq. (8)}$$

Onde:

M – massa do elemento presente na amostra ( $\mu\text{g}$ )

$\frac{\Omega}{4\pi}$  - ângulo sólido do detector (esterorradianos)

S – área coberta pelo feixe ( $\text{mm}^2$ )

Q – carga total que atravessa a amostra ( $\mu\text{C}$ )

$\sigma_x(E_0)$  - seção de choque do elemento para a produção de raios X induzida por prótons de energia  $E_0$  (barns)

Usando a eq. (8) pode-se determinar a massa do elemento presente na amostra relacionando ao número total de átomos.

#### 4.1.2. Incertezas do Método

As principais fontes de erro no método PIXE são a espessura do alvo, a não homogeneidade do feixe, o aquecimento da amostra e a superposição no espectro de picos de diferentes elementos.

A espessura não nula das amostras ocasiona a diminuição da energia dos prótons ao penetrar no material, causando uma variação na seção de choque de ionização e conseqüentemente no número de raios X emitidos. A absorção destes raios pela própria amostra é também causada pela espessura das amostras. Estes efeitos podem conduzir a uma quantificação errônea dos elementos presentes. Efetando as correções para amostras grossas ou preparando amostras suficientemente finas para que a perda de energia e a auto-absorção possam ser consideradas desprezíveis, então o erro se torna desprezível (Johansson *et al*, 1976).

A distribuição dos elementos na amostra geralmente não é homogênea, e por esta razão se precisa utilizar um feixe homogêneo para bombardear as amostras. A utilização de um difusor produz um feixe com uma distribuição aproximadamente gaussiana, e atravessando o colimador, com um diâmetro menor do que a largura da gaussiana, permite que só a parte central do feixe atinja a amostra. Desta forma é possível conseguir um feixe uniforme, de modo que a taxa de raios X emitidos por cada elemento corresponda apenas ao número de átomos do mesmo presente na amostra (De Pinho *et al*, 1979).

Quando um feixe muito intenso incide sobre a amostra, ele pode provocar aquecimento e perda de massa de elementos voláteis. Para eliminar esta fonte de incerteza deve ser utilizado um feixe de baixa intensidade.

Ao analisar o espectro de raios-X de amostras multielementares se observa a superposição de linhas de raios X dos elementos presentes. Para elementos com número atômico entre 20 e 50 é freqüente encontrar superposição da linha  $K_{\beta}$  de um elemento com número atômico  $Z$  com a linha  $K_{\alpha}$  do elemento com número atômico  $Z+1$ . Para elementos com número atômico maior que 50 a superposição ocorre entre as linhas  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$  (De Pinho *et al*, 1979).

Para identificar e quantificar os elementos presentes na amostra é preciso conhecer a contribuição de cada um deles ao espectro de raios X total. A análise é feita com espectros padrões, estes são espectros obtidos a partir da

irradiação de amostras monoelementares de elevado grau de pureza, nas mesmas condições que a amostra que desejamos analisar.

## 4.2. PDMS (Plasma Desorption Mass Spectrometry)

### 4.2.1. Introdução

Em 1912, J. J. Thompson demonstrou que era possível separar moléculas na fase gasosa por diferenças de massa e carga, que é o princípio de funcionamento dos espectrômetros de massa. Há vários tipos de espectrômetros de massa, mas todos eles requerem a gaseificação e ionização da amostra, aceleração da molécula carregada por um campo elétrico, dispersão dos íons de acordo com a razão massa/carga (razão  $m/z$ ) e a detecção dos íons e registro do sinal.

A espectrometria de massa (EM) é uma técnica largamente utilizada pelos químicos na análise de moléculas pequenas ou de tamanho médio. O método é tão sensível que hoje é usado rotineiramente na análise de substâncias em baixa concentração, como no caso de *doping*, controle de alimentos, contaminação ambiental, entre muitas outras áreas de aplicação. A EM passou a ser largamente usada no estudo de macromoléculas biológicas, principalmente no estudo de proteínas.

Na espectrometria de massa, alguma forma de energia é transferida à amostra para causar a sua ionização. O requisito básico para uma análise por espectrometria de massa é a formação de íons livres em fase gasosa. O alcance e a utilidade do método de espectrometria de massa são ditados pelo processo de ionização. A aparência do espectro de massa de uma espécie molecular é altamente dependente do método de ionização usado. Os agentes ionizantes empregados em espectrometria de massa podem ser distribuídos em duas categorias: as que requerem a amostra em fase gasosa e os agentes que provocam dessorção em amostras sólidas ou líquidas (Skoog, 1998). A vantagem dos últimos é que são aplicáveis a amostras não voláteis e termicamente instáveis. Este é o caso da técnica de espectrometria de massa com dessorção de plasma (Plasma Desorption Mass Spectrometry - PDMS).

Como todo espectrômetro de massa o PDMS é constituído por unidades básicas, sendo elas: (i) Fonte de íons – região na quais os íons são produzidos pela ação de um agente ionizante, no caso da técnica aplicada a esse estudo, os fragmentos de fissão da fonte de  $^{252}\text{Cf}$ . (ii) Analisadores de massa – têm por função separar os íons secundários de acordo com suas razões massa/carga ( $m/q$ ). Como o estado de carga  $q$  é geralmente igual a uma unidade de carga elétrica ( $e$ ) a razão  $m/q$  é numericamente igual à massa do íon.

#### 4.2.2. PDMS

Técnica de espectrometria de massa baseada na medida do tempo de voo dos íons desorvidos de uma superfície, a qual vem sendo largamente utilizada na análise de materiais biológicos. A técnica PDMS utiliza como íons incidentes os fragmentos de fissão do califórnio  $^{252}\text{Cf}$ . Na fissão do Cf dois fragmentos são emitidos em direções diametralmente opostas, devido a conservação do momento linear. O processo de análise é iniciado pela incidência dos fragmentos de fissão sobre a amostra, da qual são desorvidos os íons secundários. Como os fragmentos de fissão são emitidos em direções opostas um deles inicia o processo de medida de tempo produzindo o sinal de "start" enquanto que o outro produz o efeito de desorção. Os íons secundários produzidos no processo de desorção são acelerados por meio de um campo elétrico gerado por uma diferença de potencial ( $U$ ). Os íons ao saírem do tubo de tempo de voo são detectados por um detector produzindo o sinal de "stop".

O analisador de massa por tempo de voo é conceitualmente o mais simples dos analisadores em uso, baseia-se no fato de que íons de mesma carga e de massas diferentes, ao deixarem a amostra com a mesma velocidade inicial e adquirirem a mesma energia cinética devido ao campo elétrico têm diferentes velocidades ao deixar a região aceleradora. Na região do tubo de voo eles percorrem a mesma distância em diferentes intervalos de tempo. Por isso, esse tipo de analisador é usado nas técnicas em que a ionização da espécie é branda, isto é, a ionização resultante gera estados de carga em sua maioria igual a um,  $q = 1$ . O tempo de voo é em geral, da ordem de microsegundos ( $10^{-6}\text{s}$ ) exigindo assim uma eletrônica rápida para este tipo de analisador.

O isótopo de Califórnio -  $^{252}\text{Cf}$  tem uma meia vida de 2,6 anos e apresenta dois tipos de decaimentos. O principal é por emissão de partículas  $\alpha$ , com



probabilidade de ocorrência de 96,9%. O segundo ocorre por meio de fissão nuclear resultando em dois núcleos, o  $^{106}\text{Pd}$  com 102,6 MeV e o  $^{142}\text{Nd}$  com 78,7 MeV que são emitidos em direções diametralmente opostas (Pinho, 1993).

Na região de vôo livre, compreendida entre a grade de aceleração e o detector de íons (gerador dos sinais “stop”), os íons secundários são separados ao longo de suas trajetórias em função de suas respectivas razões massa/carga.

Admitindo que todos os íons acelerados tenham a mesma energia cinética, a velocidade  $v_1$  dos íons na região de vôo livre pode ser obtida a partir de:

$$E_1 = \frac{1}{2} m v_1^2 = qU \quad \therefore \quad v_1 = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad \text{eq. (9)}$$

O detector de íons secundários produz um pulso elétrico ao ser atingido por cada íon produzindo assim um pulso de “stop” para cada evento. Assim, cada sinal de “start” pode produzir múltiplos sinais de “stop”, pois cada fragmento de fissão incidente no alvo pode produzir mais do que um íon secundário, além de fótons e elétrons secundários. O intervalo de tempo entre os sinais de “start” e “stop” é denominado tempo de vôo para um determinado íon.

Sendo  $L$  o comprimento da região de vôo livre, o tempo necessário para um dado íon atravessá-la é:

$$t_L = \frac{L}{v_1} = L \sqrt{\frac{m}{2qU}} \quad \text{eq. (10)}$$

$$\text{Então, temos que: } \frac{m}{q} = \frac{2U}{L^2} t_L^2 \quad \text{eq. (11)}$$

Nesta análise não foi considerado o tempo gasto pelos íons para percorrer a região de aceleração, por ser este desprezível em comparação com o tempo necessário para os mesmos atravessarem a região livre de campo. Levando em consideração esta parcela, a energia cinética com que um íon de massa  $m$  e carga  $q$ , desorvido com velocidade inicial  $v_0$  em uma direção formando um ângulo  $\theta_0$  com a normal a superfície da amostra chega a grade, é dada pela conservação da energia mecânica:

$$E_{final} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 + qU_{ext} \quad \text{eq. (12)}$$

Pode-se notar que os íons de menor massa chegam à entrada do tubo de tempo de vôo com velocidade maior. Para íons de massa  $m_1$  e  $m_2$  vale a relação:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad \text{eq. (13)}$$

Como resultado dessa diferença de velocidade, íons de diferentes massas se separam em tempo enquanto percorre o tubo de tempo de vôo de tal forma que os íons leves atingem primeiro o detector de "stop".

Pela 2ª Lei de Newton a equação de movimento dos íons na região de aceleração é:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} = \frac{qV_{ext}}{d}\mathbf{z} = m\mathbf{a}\mathbf{z} \quad \text{eq. (14)}$$

$\mathbf{z}$  é o vetor unitário na direção do campo. Com isso o modulo da aceleração é dado por:

$$\mathbf{a} = \frac{qV_{ext}}{md} \quad \text{eq. (15)}$$

Tomando como origem o ponto de partida do íon a equação de movimento na direção  $z$  é:

$$Z = V_{oz}t + \frac{at^2}{2} \quad \text{eq. (16)}$$

Fazendo  $Z = d$  na eq. 14 obtém-se o tempo gasto pelo íon para percorrer a região de aceleração, dada por:

$$t_i = \frac{v_{oz}}{a} \left( \sqrt{1 + \frac{2da}{v_{oz}^2}} - 1 \right) \quad \text{eq. (17)}$$

Neste intervalo de tempo, a energia cinética do íon aumenta de  $qU_{ext}$ , de forma que a velocidade com que o íon chega no tubo de tempo de vôo é:

$$V_z = \sqrt{1 + \frac{2qV_{ext}}{m}} = \sqrt{v_{OZ}^2 + 2ad} \quad \text{eq. (18)}$$

A partir desse instante o íon permanece com velocidade constante ( $V_z$ ), o tempo que ele leva para percorrer o tubo de tempo de vôo é dado por:

$$t_{II} = \frac{L}{\sqrt{v_{OZ}^2 + 2ad}} \quad \text{eq. (19)}$$

O tempo de vôo é então a soma das equações 17 e 19:

$$TDV = t_I + t_{II} = \frac{v_{OZ}}{a} \left( \sqrt{1 + \frac{2ad}{v_{OZ}^2}} - 1 \right) + \frac{L}{\sqrt{v_{OZ}^2 + 2ad}} \quad \text{eq. (20)}$$

Após substituir a aceleração e fazer manipulações algébricas, chega-se a expressão:

$$TDV = A \sqrt{\frac{m}{2q}} \quad \text{eq. (21)}$$

Com:

$$A = \frac{2d}{V_{ext} \sqrt{q}} \left( \sqrt{E_{OZ} + qV_{ext}} - \sqrt{E_{OZ}} \right) + \frac{L\sqrt{q}}{\sqrt{E_{OZ} + qV_{ext}}} \quad \text{eq. (22)}$$

Onde :

$$E_{OZ} = \text{energia cinética axial. } (E_{OZ} = E_0 \text{sen}^2 \theta_0 = \frac{1}{2} m v_0^2 \text{cos}^2 \theta_0)$$

$d$  = distância entre a amostra e a grade

$L$  = comprimento do tubo de tempo de vôo.

O valor de  $E_{OZ}$  é muito pequeno frente a  $qV_{ext}$  de modo que é uma boa aproximação desprezar  $E_{OZ}$  na eq. (21), assim:

$$TDV = \frac{2d + L}{\sqrt{2qV_{ext}}} \sqrt{m} \quad \text{eq. (23)}$$

O tempo medido pelo TDC pode ser considerado como a soma de três termos:

$$T = TDV + t_{ff} + t_{ele} \quad \text{eq. (24)}$$

Onde:

TDV = tempo de vôo total dos íons dessorvidos;

$t_{ff}$  = diferença de tempo entre os instantes dos impacto de um fragmento de fissão no detector “start” e de seu fragmento de fissão complementar na amostra;

$t_{elet}$  = atraso médio introduzido pelo sistema de aquisição, devido ao comprimento de cabos e ao tempo de resposta dos módulos eletrônicos.

Deve-se notar que entre os termos envolvidos só o primeiro depende dos parâmetros do espectrômetro e sendo assim pode-se escrever:

$$T = A \sqrt{\frac{m}{q}} + B \quad \text{eq. (25)}$$

Sendo  $B = t_{ff} + t_{elet}$

A eq.(25) é utilizada na transformação do espectro de tempo de vôo num espectro de massa.

### 4.2.3. Calibração de massa

A análise por tempo de vôo permite a determinação da massa dos íons a partir da equação (3.10), mas é mais prático fazê-lo através da autocalibração dos espectros. Para isso é preciso conhecer a massa de no mínimo dois picos presentes no espectro de tempo de vôo.

A massa dos íons usados para a calibração e os valores dos centróides dos respectivos picos permitem determinar os parâmetros A e B da curva de

calibração, eq.(25), onde  $T$  representa o intervalo de tempo medido experimentalmente entre os sinais de “start” e “stop” e  $A$  e  $B$  fixam a curva para um dado espectro. Este tempo difere do tempo de vôo da eq. (10), por um intervalo constante  $B$  correspondente as diferenças de tempo de vôo dos fragmentos de fissão e aos tempos de atraso dos pulsos na eletrônica e cabos. A eq. (25) permite a conversão direta, do tempo de vôo medido, em uma escala de massa. Assim, os resultados podem ser apresentados tanto por um espectro de tempo de vôo como por um espectro de massa.