

Nº 4, dez/96, p.1-5

## **TÉCNICA DE INDUÇÃO DE RAIOS X POR PARTÍCULAS NA IDENTIFICAÇÃO E MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS E ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E PLANTAS**

Paulo E. Cruvinel<sup>1</sup>  
Silvio Crestana<sup>2</sup>

A indução de raios X por partículas (PIXE) é uma técnica analítica baseada na ionização dos átomos de uma amostra por um feixe incidente de partículas, com a subsequente emissão de raios X, característicos dos elementos presentes na amostra. O número de fótons de raios X de um dado elemento proporciona informações sobre a quantidade desse elemento (Johansson et al, 1970).

Com esta técnica é possível analisar amostras com peso da ordem de  $10^{-4}$  gramas para sólidos e volume da ordem de 1ml para líquidos. Esta técnica permite a detecção simultânea de todos os elementos com número atômico acima do Mg, bem como é uma metodologia não-destrutiva, sob o aspecto da conservação da matriz inorgânica da amostra durante sua preparação para análise, e possibilita análises rápidas.

Para a indução de raios X por prótons, os raios X emergentes podem ser obtidos usando-se a secção de choque como função da energia de ionização. Em análises quantitativas, são requeridos algoritmos de correções, tanto para o tamanho do diâmetro associado com as partículas ou agregados de uma certa composição como também as correções de matriz, a qual reflete a passagem dos raios X através da amostra, e correções das transmissões dos raios X através de filtros, os quais são utilizados com os detectores. Cálculos do limite mínimo detectável estabelecem que o limite de detecção da técnica pode ser definido como sendo o menor pico com contagens, que pode ser positivamente detectado sobre um fundo, devido a amostra e ao substrato.

---

<sup>1</sup> Eng. Eletrônico, PhD, EMBRAPA-CNPDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

<sup>2</sup> Físico, PhD, EMBRAPA-CNPDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

PA/4, CNPDIA, dez/96, p.2

A análise de amostras de solos ou plantas com a técnica PIXE é realizada usando-se um acelerador, como por exemplo um acelerador do tipo Cyclotron ou um Pelletron. A exatidão do sistema de análises é estabelecido com o uso de padrões gravimétricos. Para a obtenção de medidas confiáveis de elementos e elementos-traço em amostras de solo ou plantas são utilizados para a calibração do sistema PIXE, neste trabalho, o padrão NIST-SRM No. 1646. Esse material padrão de referência é um sedimento marinho, o qual é recomendado principalmente para a calibração e análises de sedimentos, solos e materiais com matrizes similares. As certificadas concentrações dos elementos presentes neste padrão foram obtidas usando-se a técnica de fluorescência de raios X.

Os instrumentos usados para o processamento do sinal neste desenvolvimento são constituídos por um detector de Si(Li) da KeveX, modelo 3000, com resolução de 175eV em 5.9KeV, com outros equipamentos convencionais para medidas nucleares associados a um multicanal ADCAM Analyst, modelo 100U da EG&G ORTEC.

Muitos nutrientes minerais, para todos os tipos de vida sobre a terra, são fornecidos principalmente pelo solo, sobre a camada da litosfera superficial. A atmosfera se apresenta como fonte de alguns poucos nutrientes essenciais, tais como  $N_2$ ,  $O_2$  e o  $CO_2$ . A hidrosfera se apresenta como a principal fonte de água, um constituinte básico para todos os tipos de vida. A matéria viva intrínseca é formada a partir de elementos químicos, tais como C, O, H e N. Elementos como K, P, Ca, Mg, S, Na e Cl estão presentes em organismos vivos em pequenas e variadas quantidades. Todos esses elementos são móveis na biosfera e são voláteis ou compostos facilmente solúveis, que estão geralmente envolvidos em ciclos no meio ambiente. Muitos elementos ocorrem em pequenas concentrações na matéria viva. Alguns são essenciais para o desenvolvimento e o crescimento, bem como para a saúde dos organismos. Porém, usualmente, as diferenças quantitativas entre quantidades essenciais e excessos biológicos desses elementos são muito pequenas. A concentração de elementos-traço em plantas, por exemplo, é freqüentemente correlacionada à abundância desses elementos em solos e rochas. Uma vez que a produção de alimentos e a qualidade do meio ambiente têm tido papel de destaque para o ser humano, um melhor entendimento do comportamento de elementos, elementos-traço e dos micronutrientes no sistema solo-planta mostra ser significativo. A abundância de elementos, elementos-traço e dos micronutrientes em solos governa a fonte apropriada desses elementos para os organismos vivos e, ademais, são de grande importância no meio ambiente. Uma apreciação dos fatores físicos, químicos e biológicos auxilia na determinação da disponibilidade e no movimento do elemento-traço no contexto do ecossistema solo-planta, o que, associado ao conhecimento de técnicas analíticas para a medida dessas concentrações e identificação, vem a ser essencial para o desenvolvimento e entendimento dos mecanismos de dinâmica do transporte e seus implicadores biológicos. As concentrações dos elementos nos solos e nas plantas variam em tempo e espacialmente. Daí a utilidade de se analisar um grande número de amostras, em tempo mínimo, para se ter uma grade representativa do campo ou da cultura experimental. Assim, quando trabalhando com grande número de amostras de solo ou plantas, a escolha da técnica analítica

PA/4, CNPDIA, dez/96, p.3

vem a ser um ponto crítico, em termos da otimização no preparo de amostras, no tempo de análise requerido para cada análise, características de correção de matrizes e características não-destrutivas.

Estudos comparativos com a técnica de ativação por nêutrons mostraram que, para amostras de solo, particularmente para os elementos As, Ca, Cr, Zn e K, os coeficientes de correlação linear se encontram na faixa de 0,560 a 0,847, e para esses mesmos elementos, quando comparados com a técnica de espectrometria com Plasma, os coeficientes de correlação linear encontram-se na faixa de 0,540 a 0,830. Para o elemento Se, comparações com a técnica de espectrometria de absorção atômica, o coeficiente de correlação linear é de 0,981. Adicionalmente, os estudos comparativos com a técnica de ativação por nêutrons mostrou que, para amostras de plantas, particularmente leguminosas (espécies: *Crotalaria Spectabilis*, *Crotalaria Juncea*, *Mucuna Preta*, *Feijão de Porco* e *Lablab*) e gramíneas (espécies: *Milho*, *Milheto* e *Sorgo Forrageiro*) para os elementos Ca, K, Mg, Mn, Na, Ti e V os coeficientes de correlação linear se encontram entre 0,752 e 0,875 e para esses mesmos elementos, quando comparados com a técnica de espectrometria com Plasma, os coeficientes de correlação linear se encontram entre 0,630 e 0,725. Certamente, cada técnica tem suas limitações; entretanto, a técnica PIXE vem sendo utilizada com sucesso em aplicações agrônômicas, onde é pretendido o conhecimento qualitativo e quantitativo dos totais de elementos ou elementos-traço em solos e plantas. Recentes desenvolvimentos têm expandido o uso dessa técnica, com aplicações nas áreas da geologia e ciência dos materiais, combinando níveis de detecção de (mg/g) com resolução espacial submilimétrica (Cahill, 1986), como também nas áreas agrônômicas (Cruvinel et al, 1993; Cruvinel & Flochinni, 1993; Cruvinel & Minatel, 1994; Cruvinel et al, 1995; Cruvinel et al, 1996).

Como um projeto de pesquisa em andamento, já foram analisados solos brasileiros coletados na Estação Experimental do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), de Pindorama, a qual tem área de 532,8 ha e se situa na região sul do município de Pindorama, aproximadamente com coordenadas 48° 55' W e 21° 13' S. De acordo com o mapa geológico do Instituto Geográfico e Geológico (Serviços Aerofotogramétricos Cruzeiro do Sul 1963), a Estação se situa na região mapeada como Grupo Bauru, de idade cretácea. O Grupo Bauru é composto predominantemente de arenitos, que podem ou não conter cimento calcário. Os solos são profundos, bem-desenvolvidos, bem-drenados e com alta saturação das bases. Apresentam epipedon ócrico sobre horizonte argílico. O epipedon tem, normalmente 30 a 45 centímetros de espessura e está subdividido em horizontes A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>, com textura fino-arenosa e cor bruno-avermelhada. O horizonte argílico (B textural) tem cor variando de vermelha a vermelho-amarelada. O horizonte B<sub>1</sub> tem textura fino-arenosa ou fino-areno-barrenta, com teores de argila em torno de 15%. O horizonte B<sub>2</sub> apresenta textura barrenta. Na preparação das amostras de solo foram utilizados filtros da Nucleopore como substrato, os quais, para o feixe de prótons, apresentam pequena perda de energia.

PA/4, CNPDIA, dez/96, p.4

Um espectro PIXE típico obtido das amostras de solo podzólico vermelho-amarelo-abrupto da Fazenda Experimental do Instituto Agronômico (IAC), em Pindorama, está apresentado na Figura 1. Na maioria das amostras analisadas, pode-se verificar que os elementos Al, Si, K, Ca, Ti e Fe são predominantes. Elementos como P, S, Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr e Zr apresentaram concentrações menores.

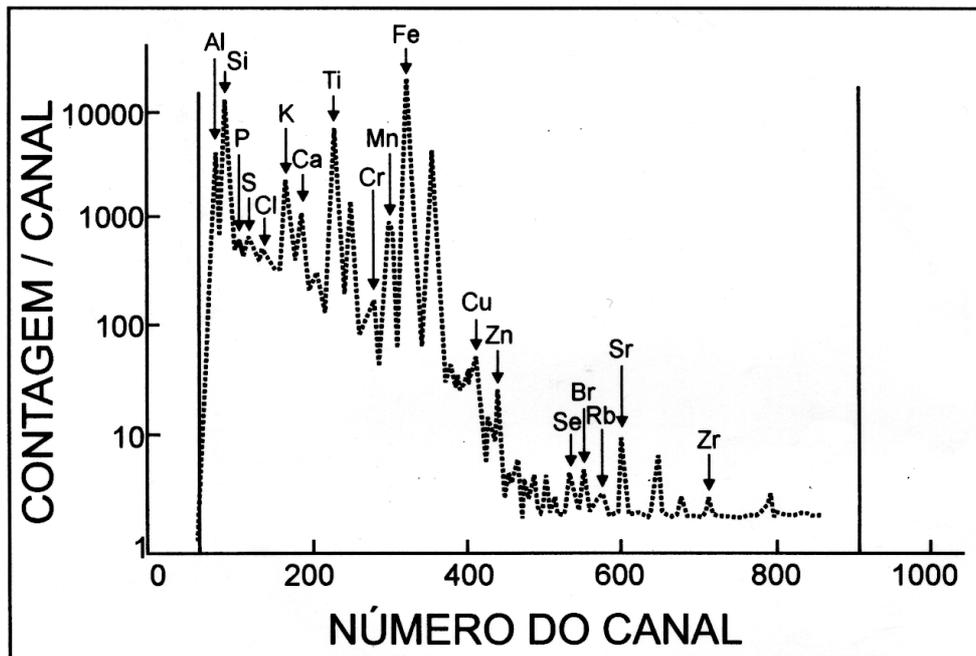


Figura 1. Um espectro PIXE típico obtido com o uso de um feixe de prótons em amostra de solo da Fazenda Experimental do Instituto Agronômico de Campinas (IAC), em Pindorama, SP.

Técnicas nucleares têm proporcionado uma série de contribuições importantes no campo das novas metodologias para estudo de elementos e elementos-traço em amostras de solo e plantas. Os resultados já obtidos mostram que o uso da técnica PIXE possibilita que um grande número de análises pode ser feito rápida e rotineiramente, o que a coloca em vantagem, em termos de complementação, com outras técnicas analíticas recentes, quando comparada com métodos clássicos de medida. Metas futuras desta pesquisa em andamento, desenvolvida no Projeto SEP 12.094.090, visam à determinação simultânea de metais pesados em adubos e dejetos industriais, bem como o planejamento para um serviço de análises de rotina a partir dos fundamentos decorrentes da pesquisa.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAHILL, T.A. Particle induced X-ray emission, **Metals Handbook**, v.10, p.102-108, 1986.

PA/4, CNPDIA, dez/96, p.5

CRUVINEL, P.E.; FLOCCHINI, R.G. Determination of Se in soil samples using the proton induced X-ray emission technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v.75, p.415-419,1993.

CRUVINEL, P.E.; FLOCCHINI, R.G.; CRESTANA, S.; MORALES, J.R.; MIRANDA, J.; KUSKO, B.H.; NIELSEN, D.R. Studying the influence of the aggregated sizes on some elements of an oxisol with PIXE. **Soil Science**, Baltimore, v.155, n.2, p.100-104, Feb. 1993.

CRUVINEL, P.E.; CRESTANA, S.; ARTAXO, P.E.; MARTINS, J.V. Estudo da variabilidade espacial do elemento cobre em solos com o uso de indução de raios X por prótons (PIXE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO: O SOLO NOS GRANDES DOMÍNIOS MORFOCLIMÁTICOS DO BRASIL E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTADO, 25, Viçosa-MG, jul. 1995. **Resumos expandidos...** Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1995. v.1, p.69-71./ref.l.25.

CRUVINEL, P.E.; CRESTANA, S.; ARTAXO, P.E.; MARTINS, J.V.; ARMELIN, M.J.A. Studying the spatial variability of Cr in agricultural field using both particle induced X-ray emission (PIXE) and instrumental neutron activation analysis (INAA) technique, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v.109/110, p.247-251, 1996.

CRUVINEL, P.E.; MINATEL, E.R. Use of proton induced X-ray analysis and image processing for determination of trace-elements distribution in agricultural fields; **New York**, v.1, proceedings of the Third International Conference on Systems Integration, p. 371-376, 1994.

JOHANSSON, T.B.; ARSELSSON, R.; JOHANSSON, S.A.E. X-ray analysis: elemental trace analysis at the  $10^{-12}$  level. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Amsterdam, v.84, p.141-143, 1970.