

# A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X

The utilization and multidisciplinary relevance of X-ray spectroscopy

Bruno L. do Nascimento-Dias<sup>\*1</sup>, Davi F. Oliveira<sup>1,2</sup>, Marcelino J. dos Anjos<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>2</sup>Laboratório de Instrumentação Nuclear, PEN, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Recebido em 15 de Março, 2017. Revisado em 12 de Abril, 2017. Aceito em 24 de Abril, 2017.

A utilização das aplicações tecnológicas baseadas nos princípios científicos em raios X durante muito tempo foram utilizadas apenas como ferramentas de diagnósticos médicos. Contudo, a espectroscopia de fluorescência de raios X tem demonstrado possuir uma grande relevância multidisciplinar em inúmeros campos de investigação tais como: meteorítica, química, biologia, meio ambiente, geociências, arqueometria e ciência dos materiais. Buscamos fornecer uma breve síntese seletiva dos recentes trabalhos, buscando assim demonstrar a ampla gama de questões, nas quais ela pode ser aproveitada de maneira produtiva, principalmente devido à sua característica de ser uma técnica não destrutiva. Por fim, serão discutidas aqui as possibilidades de aplicações de forma sucinta e as vantagens específicas da fluorescência de raios X.

**Palavras-chave:** XRF, física aplicada, ciências dos materiais, meteoritos, técnica analítica

The utilization of technological applications based on scientific principles in X-rays for a long time were only used as medical diagnostic tools. However, X-ray fluorescence spectroscopy has been shown to have a high multidisciplinary relevance in many research fields such as; Meteoritic, chemistry, biology, environment, geosciences, archeometry and materials science. We seek to provide a selective synthesis of the recent works, demonstrating a wide range of issues which can be harnessed productively mainly because of its characteristic of being a non-destructive technique. Finally, here will be discusses the possibilities of applications and the specific advantages of X-ray fluorescence

**Keywords:** XRF, applied physics, science of materials, meteorites, technique analytical

## 1. Introdução

Muitos físicos eminentes no final do século XIX acreditavam que a natureza do mundo físico estava substancialmente esclarecida. Entretanto, este paradigma foi rompido já nesta época por uma série de descobertas em um curto intervalo de tempo. Muitas dessas descobertas envolviam inovações científicas provenientes do estudo de radiações e ondas eletromagnéticas. Neste período, ocorreu a descoberta dos raios X em 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen, a radioatividade foi observada pela primeira vez em 1896 por Henri Becquerel e o elétron foi descoberto por Joseph John Thomson em 1897.

No entanto, dentre tantas descobertas e acontecimentos científicos marcantes que ocorreram nesta época, talvez possa ser dito que a descoberta que possui a maior importância para a origem e desenvolvimento das tecnologias baseadas em raios X, tenha sido a de Wilhelm Conrad Roentgen a partir do experimento com raios catódicos [1]. Basicamente, o fenômeno para se produzir raios X, nessa ocasião é decorrente de feixes de elétrons que são emitidos por um fio aquecido e que são atraídos

por uma placa metálica com polaridade positiva (anodo) com relação a placa emissora (catodo), com todo este esquema funcionando dentro de um recipiente com atmosfera rarefeita. Além disso, logo após o primeiro registro da ossatura “in vivo” de uma mão humana, a repercussão foi imediata e, em pouco tempo, os raios X passaram a ser utilizados amplamente em radiografia, fluoroscopia médica e industrial, abrindo assim um novo campo de pesquisas científicas e aplicações tecnológicas [2].

Atualmente as instrumentações que se baseiam em técnicas de raios X deixaram de ser utilizadas apenas para a realização de diagnósticos médicos e passaram a ser protagonistas no estudo de inúmeras aplicações de diversas áreas da química, biologia, meio ambiente e ciência dos materiais. Podemos dizer, por exemplo, que a técnica de *fluorescência de raios X* (XRF, sigla em inglês) passou a chamar a atenção de diferentes áreas em virtude do alto potencial que esta técnica possui de fornecer informações de maneira não invasiva, ou seja, por ser uma técnica não destrutiva.

A XRF é capaz de detectar e quantificar as concentrações químicas dos elementos presentes na amostra analisada, pois a radiação de fluorescência que é emitida

\*Endereço de correspondência: bruno.astrobio@gmail.com.

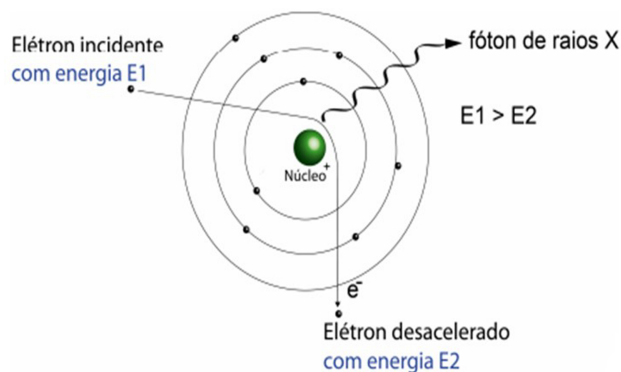
proveniente de cada átomo é característica da espécie química, ou seja, não existe similaridade entre as radiações de radiofrequência emitidas por diferentes átomos da Tabela Periódica. Além disso, a XRF também pode fornecer a informação sobre a localização superficial de onde o elemento emissor se encontra na amostra de maneira bastante precisa em termos de análises quantitativas. Assim, a técnica de XRF pode ser usada para quantificar a concentração dos elementos presentes na amostra analisada de forma eficaz, sem contaminar ou descaracterizá-la.

## 2. Produção de raios X e seu espectro

Os raios X são radiações eletromagnéticas com frequências  $>3 \times 10^{18} \text{s}^{-1}$ . Este fenômeno pode ser produzido experimentalmente em instrumentos científicos, no interior de um de seus componentes constituído por um pequeno envoltório de vidro a vácuo chamado de ampola de raios X. Dessa maneira, a produção de raios X acontece quando há a incidência de fótons sobre um anteparo com frequências acima desse valor anteriormente citado e são freados subitamente, daí então passando a um estado de repouso. Os raios X também podem ser gerados a partir de um alvo material bombardeado por partículas carregadas, como elétrons e prótons. Desse modo, o fenômeno de produção de raios X pode gerar um espectro de energia de duas formas distintas que dependerá do tipo de interação que ocorrerá. Assim, o espectro de energia pode se apresentar de forma contínua em função da desaceleração brusca destas partículas carregadas, chamada de efeito brehmsstrahlung ou de forma discreta em função de uma reorganização das camadas eletrônicas dos átomos do material do alvo, chamada raios X característicos [3].

Basicamente, podemos dizer que o fenômeno de brehmsstrahlung responsável pela formação dos espectros contínuos, acontece devido a elétrons ou pósitrons interagirem com o campo coulombiano de átomos com número atômico elevado, resultando em redução de sua energia cinética e emissão dessa diferença de energia na forma de raios X. Experimentalmente, observam-se picos superpostos ao espectro brehmsstrahlung, picos estes que são característicos do alvo. O espectro característico é gerado pela colisão de partículas carregadas do feixe com os átomos do alvo, uma vez que as colisões os ionizam ou excitam seus estados atômicos. A Figura 1 busca ilustrar este processo, no qual a partícula incidente pode colidir com um elétron que ocupa qualquer “camada eletrônica do átomo” ou orbital considerado.

Porém é preciso ressaltar e enfatizar que este modelo 2D da fenomenologia da ionização dos orbitais por partículas carregadas é apenas uma simplificação do que acontece, para uma melhor visualização ou maior facilidade e compreensão do que ocorre durante o processo, pois essas “camadas eletrônicas” ou orbitais atômicos são em verdade, apenas uma denominação dos estados estacionários da função de onda de um elétron. Desse modo,

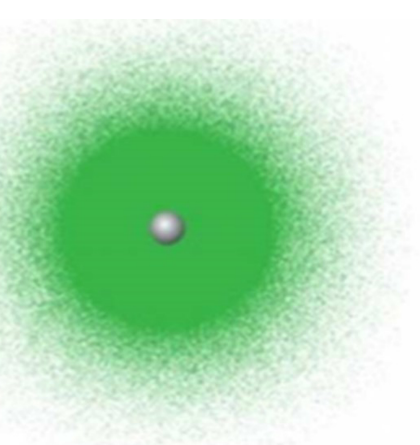


**Figura 1:** Modelo simplificado da ionização dos orbitais atômicos pela incidência de partículas carregadas

podemos dizer que os orbitais atômicos e divisões “em camadas” não devem ser visto como a representação fiel da posição exata do elétron no espaço, mas apenas como um modelo meramente pictórico, visto que a região espacial do elétron não pode ser determinada com exatidão devido à sua natureza ondulatória. Basicamente, para uma maior aproximação da realidade deste processo, nós apenas poderíamos delimitar o espaço no qual o elétron passaria a maior parte do tempo em uma determinada região ou também podemos dizer que é a região em que temos a maior chance de encontrar o elétron dentro dessa probabilidade do elétron se encontrar em um determinado local do espaço orbital.

Assim, caso queiramos tentar obter uma representação do orbital mais próxima da realidade, é preciso entender como se comporta o elétron dentro dessa probabilidade de se encontrar em uma determinada região. Dessa forma, através da Figura 2 busca-se ilustrar essa probabilidade de se encontrar o elétron, na qual diminui a medida que se afasta do núcleo.

Aparentemente, o modelo orbital que é encontrado com bastante frequência em livros didáticos, inclusive em livros para graduação como metodologia para expli-



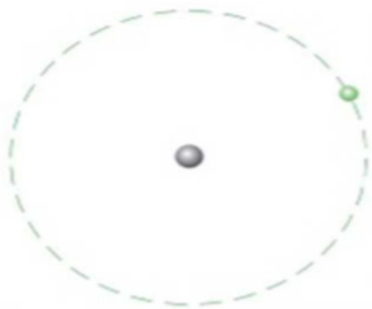
**Figura 2:** Modelo representativo da densidade de pontos em que o elétron poderia se encontrar

car a trajetória do elétron. Pode ser visto na Figura 3 então como uma simplificação da trajetória que o elétron percorre ao redor do núcleo, de maneira a se apresentar como um modelo representativo da densidade de pontos através de um modelo 2D.

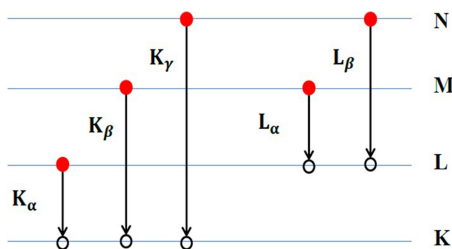
Todavia, quando a partícula incidente possui uma energia suficiente para ejetar um elétron de um orbital que se encontra em uma das camadas eletrônicas mais internas, isso gera um espectro discreto. Assim, neste caso, ocorre uma “vaga temporária”, que torna o átomo instável e faz com que elétrons das camadas mais externas se desloquem para preenchê-la. Desse modo, quando o elétron se desloca de um nível mais externo para um mais interno na estrutura eletrônica, ele libera o excesso de energia na forma de radiação eletromagnética ionizante, cuja intensidade é igual a diferença das energias de ligação das camadas eletrônicas correspondentes, gerando os chamados raios X característicos responsáveis pela formação dos espectros discretos.

Dependendo da transição realizada pelo elétron, os raios X emitidos são classificados segundo a nomenclatura mostrada no diagrama de níveis de energia na Figura 4.

Na espectroscopia de raios X utiliza-se a seguinte notação: as linhas características emitidas são identificadas pela camada para onde ocorre a transição eletrônica (K, L, M, etc.), seguido de uma letra grega de ordem crescente e que em geral indica a intensidade da linha [4]. Se o átomo é ionizado pela ejeção de um elétron da primeira camada então é K. No caso de um elétron da segunda camada realizar uma transição para ocupar vacância, o raio X emitido recebe a notação  $K_{\alpha}$ . Um detector sensível



**Figura 3:** Simplificação da trajetória do modelo representativo da densidade de pontos em que o elétron poderia se encontrar.



**Figura 4:** Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X. A estrutura fina dos níveis de energia não é mostrada.

às energias dos raios X emitidos ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\beta}$ , etc) pela amostra permite identificar o átomo emissor.

### 3. A fluorescência de raios X e seus princípios físicos

A XRF é uma técnica elementar não destrutiva capaz de realizar a análise e as determinações quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras, em que suas aplicações incluem análises químicas de elementos em ciências ambientais, arqueologia, análise de meteoritos, análises biológicas e materiais, perfil de profundidade química em filmes finos e mapeamento químico. Basicamente, essa análise é feita e baseada em princípios físicos da fluorescência X, simples e bem conhecidos, de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada [5].

A produção de radiação X experimentalmente no laboratório pode ser gerada através do impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios X ou de uma fonte radioativa. Dessa maneira, a excitação direta do elétron comumente é utilizada em técnicas de micro sondas eletrônicas, enquanto as fontes de radioisótopos e geradores de prótons são associadas geralmente à dispersão de energia do elétron. Essas transições podem resultar na emissão de raios X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância. Resumidamente, durante esse processo, a radiação de fluorescência emitida por um determinado elemento químico da amostra, é facilmente identificado devido a sua faixa de energia característica para emissão de raios X. Enquanto a concentração química pode ser obtida através da intensidade do pico gerado no espectro da amostra analisada. Dessa forma, quando acoplados a um sistema de analisadores computacionais de multicanal, é possível se obter além da distribuição espectral e energia, também a possibilidade de se adquirir e realizar a análise dos dados.

Fundamentalmente, um experimento de XRF deve ter, primeiramente, a amostra excitada através de um feixe primário de raios X. A partir daí, os elementos presentes na amostra absorverão os fótons de raios X decaindo e emitindo uma fluorescência característica. Dessa forma, a fluorescência emitida pela amostra, chamada de feixe secundário, é detectada e “classificada” de acordo com sua energia. Desse modo, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da detecção dessa etapa em um espectro de fluorescência formando um gráfico de comprimento de onda por intensidade. Assim, através do espectro de fluorescência é possível se obter informações sobre as concentrações de elementos pertencentes à amostra, o mapeamento químico, entre outras informações.

Por fim, é importante frisar que este método geralmente é aplicado para determinação de elementos com número atômico  $\geq 11$  (Na) e que a penetração dos raios

X de fluorescência na matéria é baixa, devido ao elemento fluorescente e da matriz serem da ordem de microns. Por isso, as informações que nos são passadas provêm das camadas mais superficiais do material estudado.

#### 4. Os modelos de instrumentação de XRF e as suas vantagens e desvantagens

A instrumentação de XRF pode ser dividida basicamente em: espectrômetros de laboratório e os espectrômetros portáteis. Fundamentalmente, os de laboratório são projetados para potencializar os serviços analíticos e os portáteis tem a finalidade de serem utilizados *in situ*, permitindo flexibilidade e aproximação adequada para analisar o objeto [6].

Os modelos laboratoriais possuem a vantagem de possuírem alta sensibilidade, em que os limites típicos giram em torno de 10mg/kg. Todavia, devido as grandes dimensões que os instrumentos laboratoriais de XRF possuem, acabam restringindo e exigindo certa homogeneidade da amostra e uma determinada geometria padrão. Assim, os altos graus de qualidade e sensibilidade convivem com a desvantagem que se dá à custa da baixa flexibilidade, no que concerne ao número “reduzido” de possibilidade de tipos amostras que podem ser analisadas. Desse modo, para algumas pesquisas científicas de caráter não destrutivo, tais procedimentos se mostram incompatíveis, como por exemplo, na análise de objetos arqueológicos, objetos de artes e culturais [7].

Os modelos portáteis, apesar de possuírem uma resolução e sensibilidade menor que os modelos de labo-

ratório, possuem a vantagem de realizar as tarefas que os modelos laboratoriais não conseguem concretizar. Primeiramente, os modelos portáteis permitem analisar as amostras, como por exemplo, quadros, moedas antigas, vitrais, ossos, dentes, minerais e outros. Dessa maneira, os modelos portáteis mantêm o princípio e a ideia de ser uma técnica não destrutiva. No entanto, a instrumentação de XRF portátil possui certos limites em relação à qualidade final das análises que processa, uma vez que os limites de sensibilidade de detecção são 10 - 100 vezes mais altas em relação aos sistemas fixos [8].

Basicamente, essas diferenças sutis que existem entre os modelos laboratoriais e os modelos portáteis podem observadas através das imagens de espectros que são geradas como resultado da amostra analisada. Através de uma análise comparativa simples dos espectros gerados como resultado da análise de um meteorito lunar por um modelo portátil na Figura 5, com o espectro fornecido do resultado da análise do mesmo meteorito lunar NWA 8277 por um modelo laboratorial na Figura 6, é possível ver claramente essas diferenças.

Fundamentalmente, ambos os instrumentos tecnológicos baseiam-se os mesmo princípios físicos da fluorescência X, em que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada. No entanto, entre as diferenças que existem entre ambos os modelos, talvez a principal seja a maneira de se analisar a amostra. Embora, o modelo portátil permita realizar a análises *in situ* das amostras, os resultados dos espectros fornecidos acabam sendo gerados com a contribuição atmosférica em que o Argônio (Ar) aparece como se fizesse parte da amostra, pois o mesmo

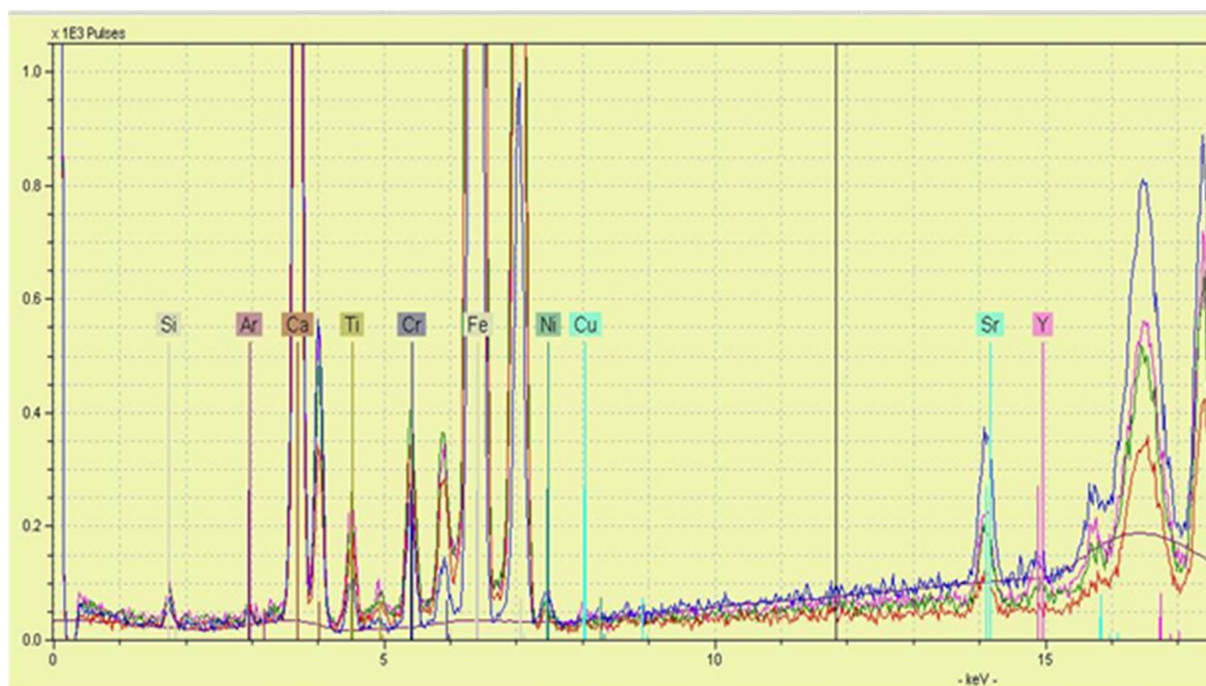


Figura 5: Imagem do espectro de XRF de um modelo portátil



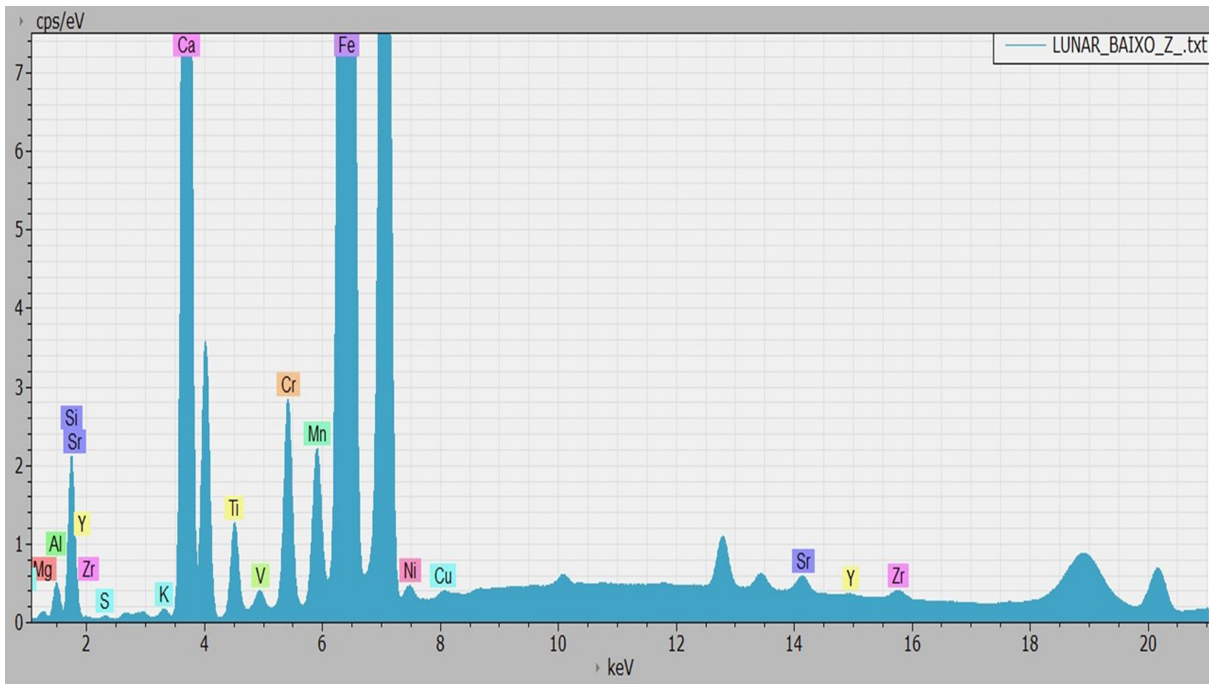


Figura 6: Imagem do espectro de XRF de um modelo laboratorial

é excitado e contabilizado pelo detector. Nos modelos laboratoriais, essa “contaminação” no espectro pode ser retirada através da utilização de análise em vácuo. Com isso, o Argônio (Ar) passa a não aparecer mais. No entanto, nesses modelos laboratoriais não é possível realizar análises *in situ* ou *ex-situ*.

Por fim, independentemente das características de cada espectrômetro e de suas possíveis limitações intrínsecas, cabe ao pesquisador, analisador ou projetista refletir sobre qual a escolha deve privilegiar e assim se utilizar da capacidade analítica laboratorial ou a portátil.

## 5. XRF e suas aplicações

Atualmente as instrumentações que se baseiam em técnicas de raios X passaram a ser protagonistas no estudo de inúmeras aplicações de diversas áreas e deixaram de ser apenas utilizadas para a realização de diagnósticos médicos. Com o desenvolvimento do conhecimento científico e tecnológico, a XRF começou a chamar a atenção de diferentes áreas em virtude do alto potencial que a técnica possui de fornecer informações de maneira não destrutiva.

Desse modo, a XRF passou a ser empregada em pesquisas em ciências ambientais relacionadas à determinação de elementos químicos em águas contaminadas e águas naturais [9–11] e também em estudos vinculados a análises de metais em solos [12]. Além disso, na Botânica, é possível ver a técnica de XRF sendo utilizada na classificação de algumas espécies, gêneros e famílias de plantas, além da possibilidade de analisar e determinar a presença de cobre e molibdênio em plantas [13–14]. Em

outras áreas, temos exemplos de aplicações em arqueologia sendo utilizada em análises de peças de ouro e em estudo de fluidos mineralizadores em depósitos epitermais [15–16]. Além disso, ainda existem aplicações em arqueometria na análise de peças e acervos culturais [17–18]. Em Geociência, é possível fornecer a determinação de compostos químicos em materiais geológicos [19]. Através da técnica de XRF também é possível realizar a análise de elementos químicos presentes em amostras de meteoritos [20–23].

Além disso, através da espectroscopia de XRF, é possível obter dados qualitativos e quantitativos relacionados respectivamente a possibilidade de colher dados referentes a concentração e porcentagem de elementos químicos presente na amostra.

A XRF tem se apresentado como uma técnica extremamente promissora e que vem trazendo bons resultados em áreas diversificadas e atualmente a XRF está cada vez mais encontrando seu caminho em diferentes campos de pesquisa científica. Assim, é possível inferir que a utilização da fluorescência de raios X pode ser considerada uma ferramenta de extrema relevância no estudo de materiais sólidos e líquidos [24].

## 6. Conclusões

Podemos concluir que, com o desenvolvimento do conhecimento científico e os avanços tecnológicos, a XRF cada vez mais demonstra ser uma técnica não apenas inovadora, mas também muito poderosa para se realizar pesquisas de caracterização e análise não destrutivas de materiais em diversas áreas. De modo geral, as aplicações

qualitativas de XRF utilizando instrumentação moderna podem ser consideradas diretas, sendo essas informações geradas através das linhas de emissão detectadas e classificadas de acordo com seu valor energético. Assim, como atualmente os instrumentos de XRF são acoplados a um sistema de analisadores computacionais de multicanal, é possível se obter além da distribuição espectral e energia, também adquirir e realizar a análise dos dados que são gerados durante o processo. É importante mencionar que as determinações quantitativas utilizando a técnica de XRF vão desde a simples utilização de curvas intensidade por concentração padrão até sofisticados programas que convertem intensidade para concentração.

Através da XRF é possível obter a determinação de elementos químicos em amostras de água, solos e diferentes sistemas ambientais. Além disso, é possível analisar peças de ouro, peças de acervos culturais, espécies, gêneros e famílias de plantas, verificar a composição química de meteoritos e minerais. Tudo isso sem realizar contaminação ou qualquer tipo de preparação da amostra, caracterizando assim a fluorescência de raios X extremamente multidisciplinar poderosa e valiosa por se tratar de uma técnica não destrutiva.

Por fim, é válido ressaltar que a XRF é um método particularmente eficaz e versátil para realizar análises elementares em áreas de pesquisas científicas da odontologia, na área médica, na área de mineralogia. Além disso, atualmente a XRF também contribui enormemente na parte de análise dos materiais de interesse, arqueológico e histórico-artístico.

## Referências

- [1] H. Saitovitch, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **17**, 3 (1995).
- [2] F. Losano, G. Marinsek, A.M. Merlo and M. Ricci, *Computerized Tomography for Industrial Applications and Image Processing in Radiology*. DGZfP Proceedings BB67-CD, Berlin, 1999, p. 65-73.
- [3] R. Eisberg e R. Resnik, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas* (Campus, Rio de Janeiro, 1988), 7<sup>a</sup> ed.
- [4] M.H. Tabacniks, *Os Elementos da Matéria*. Tese de Livre Docência em Interações Nucleares, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2005.
- [5] E.P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. (Plenum, New York, 1975).
- [6] M. Ferreti, *Revista CPC* **7**, 74 (2009).
- [7] R. Jenkins, R.W. Gould and D. Gedcke, *Quantitative X-ray Spectrometry* (Marcel Dekker, New York, 1995), 2<sup>a</sup> ed.
- [8] L. Bonizzoni, S. Caglio, A. Gallic and G. Poldid, *X-Ray Spectrom* **39**, 233 (2010).
- [9] M. de Carvalho, M. Domingues, J. Mantovano and J. da Cunha, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **253**, 253 (2002).
- [10] L.C.M. Pataca, G.G. Bortoleto e M.I.M.S. Bueno, *Química Nova* **28**, 579 (2005).
- [11] Y. Yamini, N. Amiri and M. Karimi, *Journal of X-Ray Spectrometry* **38**, 474 (2009).
- [12] M.J. Anjos, *Spectrochimica Acta. B* **55**, 1189 (2000).
- [13] V.A. Lazar and K.C. Beeson, *The Journal of AOAC International* **41**, 417 (1958).
- [14] T.L. Alexandre and M.I.M.S. Bueno, *X-Ray Spectrometry* **35**, 257 (2006).
- [15] F.J. Rios, K. Fuzikawa, J.V. Alves, R.M. Gonçalves, A.O. Chaves, A.M. de Souza, A.M.D.V. Chaves, A.R.P. Pereira, T.A.F. de Lima, J.M.C. Neves, *et al. Rem: Revista Escola de Minas* **59**, 373 (2006).
- [16] H.S. Gama Filho, *Análise Multielementar em Peças de Ouro Antigo Utilizando Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia*. Dissertação de Mestrado, UERJ, 2015.
- [17] G.E. Gigante and R. Cesareo, *Radiation Physics and Chemistry* **51**, 689 (1998).
- [18] C. Calza, M.J. dos Anjos, A. Brancaglioni Jr., S.M. de Souza, T.A. Lima e R.T. Lopes, *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação* **1**, 338 (2007).
- [19] C.M. Hemens and C.M. Elson, *Analyst* **113**, 197 (1988).
- [20] M.J. Kaye and B.W. Chappell, in: *The Allende Meteorite Reference Sample*, edited by J. Eugene, C.S. Roy and N.B. Julie (Smithsonian Institution Press, Washington, D.C., 1987), chap. 12.
- [21] R.G. Mayne, A.J. Ehlmann and K.C. Daviau, in: *74<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society*, London, UK, v. 46, p. A150 (2011).
- [22] K.C. Daviau, R.G. Mayne and A.J. Ehlmann, *Lunar and Planetary Science Conference*, The Woodlands, Texas, v. 43 (2012).
- [23] T.L. Dunn, in: *78<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society*, London, UK, v. 50, p. A4A28 (2015).
- [24] E. Marguá, M. Hidalgo, I. Queralt, K. Van Meel and C. Fontàs, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **67**, 17 (2012).