

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TI EM AMOSTRAS DE SOLO COM O USO DA TÉCNICA DE INDUÇÃO DE RAIOS X POR PROTÓNS (PIXE) E UMA COMPARAÇÃO COM A TÉCNICA DE ATIVAÇÃO POR NEUTRONS (NAA)¹

P.E. Cruvinel¹, P. E. Artaxo Netto², J. V. Martins², M. J. A. Armelin³, S. Crestana¹

(1) EMBRAPA-CNPDIA, Rua XV de Novembro 1452, Caixa Postal 741, São Carlos

(2) Instituto de Física da USP, Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira", Rua do Matão, Travessa R 187, Pinheiros, São Paulo-SP

(3) IPEN, Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira", Travessa R 400 Caixa Postal 11049, Pinheiros, São Paulo-SP

RESUMO

Um método alternativo para identificação e medida de elementos, elementos-traço e micronutrientes em solos e plantas vem sendo desenvolvido com o uso da técnica de indução de raios X por prótons (PIXE). Neste trabalho medidas da concentração em ($\mu\text{g/g}$) e um estudo do elemento Ti em amostras de solo de um campo agrícola de 3500 m² é apresentado. Foram também realizadas simultaneamente análises por ativação com neutrões (NAA) e um estudo comparativo é apresentado. Resultados mostraram uma correlação com $r^2=0.799$ entre as metodologias utilizadas na determinação do elemento Ti em amostras de solo.

INTRODUÇÃO

A concentração de elementos-traço em plantas é freqüentemente correlacionada com a abundância desses elementos em solos e rochas (Vshkolnik, 1974). 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 (Akhtirtsev, 1965). A abundância de elementos, elementos-traço e dos micronutrientes em solos governa a fonte apropriada destes elementos para os organismos vivos e, ademais, são de grande importância no meio ambiente. Titanium (Ti), por exemplo, é um dos elementos do grupo IVb da tabela periódica e ocorre naturalmente no meio ambiente. Ti é um dos elementos constituintes de rochas sendo encontrado em concentrações que vão desde 0,03% a 1,4%. Em minerais Ti ocorre predominantemente em óxidos e de forma tetravalente, sendo comum ser encontrado também na forma de titanatos e mesmo silicatos. Ti é conhecido como um dos elementos estáveis em solos e uma vez que não há minerais completamente insolúveis, o mesmo encontra-se relatado na literatura, em soluções de solo, em concentrações da ordem de 0,03 (mg/l), (Aubert & Pinta, 1977). Entretanto, a solubilidade de Ti em solos é bastante limitada, o que acarreta um aumento na sua concentração absoluta, principalmente em horizontes de solos próximos a superfície. Desta forma o elemento Ti pode ser usado com um marcador para estudos da gênese de solos e da continuidade de perfis. Grandes concentrações de Ti estão associadas a solos tropicais e fortemente aclimatados. Solos com baixa quantidade de matéria orgânica, em geral, apresentam baixas concentrações de Ti. Solos expostos a emissão de dejetos industriais, ricos em Ti, poderão vir a ser contaminados pelo elemento, o qual, a princípio, não apresenta problemas ao meio ambiente.

Com o objetivo de se buscar técnicas alternativas e confiáveis para a determinação de elementos, elementos-traço e micronutrientes vem se desenvolvendo o uso de técnicas nucleares, como por exemplo as técnicas PIXE e NAA. PIXE é uma técnica analítica baseada na ionização

¹ Este trabalho foi desenvolvido com apoio do projeto temático FAPESP 90/3773-7 e EMBRAPA-SEP código 12.0.94.090

dos átomos de uma amostra por um feixe incidente de prótons com a subsequente emissão de raios X, característicos dos elementos presentes na amostra (Johansson et al, 1970; Johansson & Campbell, 1988). Recentes desenvolvimentos têm expandido o uso desta técnica, com aplicações nas áreas da geologia e ciência dos materiais, combinando níveis de detecção de ppm com resolução espacial sub-milimétrica (Cahill, 1980; Vis & Langevelde, 1991), como também nas áreas agrônômicas (Cruvinel & Flochini, 1993), (Cruvinel et al, 1993), (Cruvinel & Minatel 1994).

O uso desta técnica, para análises quantitativas, requer a adequação de 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.

Neste trabalho o elemento Ti de amostras de solo da estação experimental de Pindorama foi qualitativamente determinados com o uso da técnica de indução de raios X por prótons e quantificado em ($\mu\text{g/g}$). Adicionalmente o mesmo elemento foi estudado com o uso de NAA. São também apresentados resultados comparativos e discussões quanto preparação de amostras.

MATERIAL E MÉTODO

O solo utilizado nas análises foi coletado do campo C da Estação Experimental de Pindorama, a qual tem área de 532,8 ha e situa-se na região sul do município de Pindorama, aproximadamente com coordenadas 48 55' W e 21 13' S. O conjunto de amostras de solo analisadas pelas técnicas PIXE e NAA, foram colhidas de diferentes locais com intervalos de 5 metros, dentro de uma área de 3500m² a 15 centímetros de profundidade. A análise das amostras foi realizada usando o acelerador Pelletron série S, Modelo 5SDH, instalado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus da cidade de São Paulo. A exatidão do sistema de análises foi estabelecida com o uso de padrões gravimétricos, bem como, para a obtenção de confiáveis medidas de elementos e elementos traço em amostras de solo foi utilizado para a calibração um material padrão de referência NIST-SRM No. 1646 obtido do Nacional Bureau de Padrões. Este 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. A típica corrente do feixe de prótons foi de 15nA. Na preparação das amostras de solo foram utilizados filtros da Nucleopore como substrato, os quais para o feixe de prótons apresentam uma pequena perda de energia. Os instrumentos usados para o processamento do sinal foram um detector de Si(Li) da Kevelex modelo 3000 com resolução de 175eV em 5.9KeV, uma instrumentação convencional para medidas nucleares e um multicanal ADCAM Analyst, Modelo 100U da EG&G ORTEC.

As análises por ativação neutronica foram feitas empregando-se um método comparativo, entre amostras e padrões, com um fluxode 0.5×10^{11} (neutrons/cm².s) por um período de três minutos. Depois de um período de resfriamento de cinco minutos foi medida a radiação γ emitida pelo fotopico correspondente, ou seja ⁵¹Ti(320 keV), com o uso de um detector de germanium. Alicotas da ordem de 200mg de amostra foram pesadas dentro de envelopes de polietileno, os quais foram previamente tratados com HNO₃ a 8M. Padrão do elemento de interesse foi preparado a partir de soluções obtidas pela dissolução do elemento ou seu óxido espectroscopicamente puro. Volumes definidos das soluções padrões foram pipetados em papel de filtro Whatman No. 41 de aproximadamente 1cm² de área. Depois de seco o papel foi colocado em envelope de polietileno idêntico ao usado para amostra. A qualidade dos padrões foi verificada por meio da análise de materiais de referência. As análises por ativação foram feitas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), instalado na Universidade de São Paulo, SP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um espectro PIXE obtido da amostra de solo número 103 está apresentado na figura (1-a). 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.

Um espectro γ obtido pela técnica de NAA da amostra de solo (#) 103 está apresentado na figura (1-b). Pode-se observar, neste caso, as radiações γ emitida pelos fotopicos correspondentes aos elementos Ti, Mn, V e Al, entre outros. Na figura 2 é apresentado um estudo que correlaciona as concentrações encontradas, em ($\mu\text{g/g}$), das amostras analisadas, considerando as técnicas PIXE e NAA. Um coeficiente de correlação $r^2=0.799$ foi encontrado.

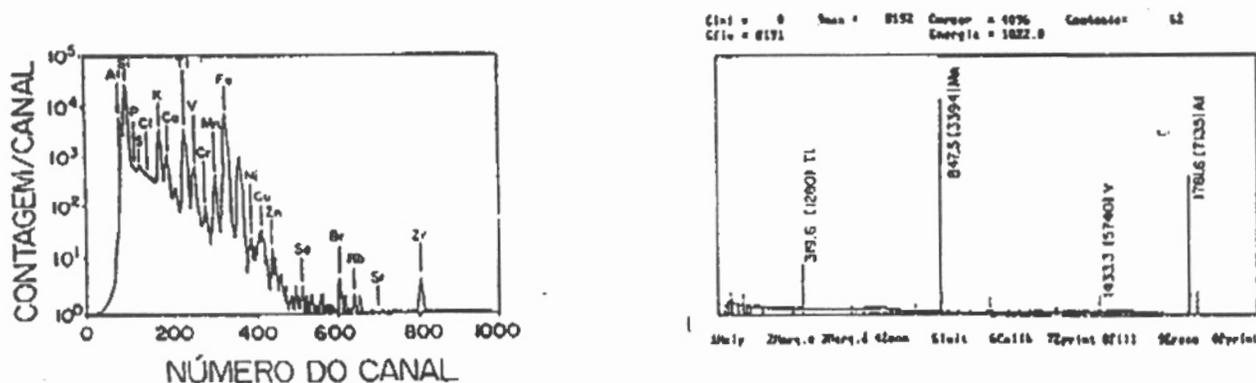


Figura 1 - (a) Um espectro PIXE obtido com a amostra de solo número 103; (b) Um espectro NAA obtido com a amostra de solo número 103.

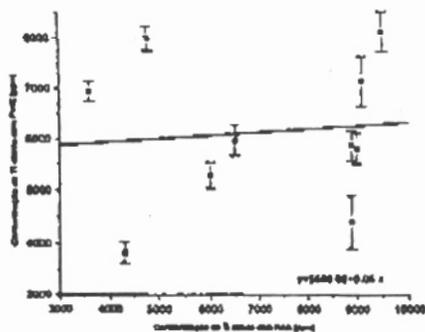


Figura 2 - Concentração de Ti obtida pelas técnicas PIXE e NNA e correlação com $r^2=0.799$.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo comparativo de resultados obtidos com a técnica PIXE e NAA para a determinação de Ti em amostras de solo brasileiro. As técnicas empregadas no preparo das amostras e os algoritmos para redução e tratamento dos espectros PIXE e de NAA, podem representar uma das principais fontes de erros e merecem neste tipo de análise um cuidado adicional. Entretanto, resultados apresentaram-se satisfatórios, com coeficiente de correlação $r^2=0.799$.

AGRADECIMENTOS

Ao V. Monzane pelos desenhos e a EMBRAPA e FAPESP pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

- Akhtirtsev, B. P.: *Content of trace elements in grey forest soils of the central chernozem belt*, *Agroklimiya*, 9, 72, 1965.
- Aubert, H. and Pinta, M.: *Trace elements in soils*, Elsevier, Amsterdam, 395pp, 1977.
- Cahill T. A.: *Proton microprobes and particle-induced X-ray analytical systems*, *Annual Rev. Nucl. Particle Sci.*, 30, 211, 1980.
- Campbell J. L.: *Assessment of a self-consistent theoretical data base for L X-ray relative intensities in proton-induced X-ray emission analysis*, *Nucl. Instr. and Meth.*, B31, 518, 1988.
- Cruvinel P. E. and Flocchini R. G.: *Determination of Se in soil samples using the proton induced X-ray emission technique*, *Nucl. Instr. and Meth.* B75, 415, 419, 1993.
- Cruvinel P. E.; Flocchini R. G.; Crestana S.; Morales J.R.; Miranda J.; Kusko B.H.; and Nielsen D.R.: *Studying the influence of the aggregated sizes on some elements of an oxisol with PIXE*, *Soil Science*, February, Vol 155, No. 2, 1993.
- Cruvinel P.E. and Minatel E. R., *Use of proton induced X-ray analysis and image processing for determination of trace-elements distribution in agricultural fields*, *Systems Integration'94*, IEEE Computer Society Press, Vol. 1, 371-376, August 1994.
- Johansson S. A. E. and Campbell J. L.: *PIXE: A novel technique for elemental analysis*, Chichester, John Wiley and Sons, 1988.
- Johansson T. B., Arselsson R., and Johansson S. A. E.: *X-ray analysis: Elemental trace analysis at the $10^{-12}g$ level*, *Nucl. Instr. and Meth.*, 84, 141, 1970.
- Vis R. D. and Langevelde F. V.: *On the development of X-ray microprobes using synchrotron radiation*, *Nucl. Instr. and Meth.*, B54, 417, 1991.
- Vshkolnik, M. J. : *Microelements in plant life*, Izd. Nauka, Leningrad, 323pp, 1974.