

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**GUSTAVO HERMÓGENES**

**QUANTIFICAÇÃO DE RÁDIO EM ÁGUA PELA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL  
SIMULADA POR MONTE CARLO**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2022**

**GUSTAVO HERMÓGENES**

**QUANTIFICAÇÃO DE RÁDIO EM ÁGUA PELA TÉCNICA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL  
SIMULADA POR MONTE CARLO**

**Quantification of radium in water by Total Reflection X-ray  
Fluorescence technique simulated by Monte Carlo**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do grau de Mestre em Física, do  
Programa de Pós-Graduação em Física e As-  
tronomia, da Universidade Tecnológica Fe-  
deral do Paraná (UTFPR).

Área de concentração: Física; Linha de  
pesquisa: Física Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Zambianchi  
Junior, PhD.

Coorientadora: Profa. Dra. Jaqueline  
Kappke

**CURITIBA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es).

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



GUSTAVO HERMOGENES

**QUANTIFICAÇÃO DE RÁDIO EM ÁGUA PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL SIMULADA POR MONTE CARLO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física .

Data de aprovação: 19 de Agosto de 2022

Dr. Pedro Zambianchi Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Fabio Luiz Melquiades, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (Uel)

Dra. Jaqueline Kappke, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Marcelo Antoniassi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/08/2022.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Célia e Iramar, que desde sempre me incentivaram e apoiaram em todos os aspectos de minha vida, me ensinando honestidade, carinho, respeito e dedicação. A minha irmã Mahara, que sempre me ofereceu fortes laços dos quais tenho orgulho e muito apreço. A vocês, dedico quem sou.

As minhas avós, Sidney e Thereza, que são exemplo de luta e busca pela disseminação da educação. Cada qual, em seu mundo e a sua maneira, contribuiu de maneira honrosa com esta ideia.

À Camila, pelo apoio, incentivo e carinho, estando sempre ao meu lado e compartilhando as conquistas e adversidades desta trajetória e de minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Zambianchi Junior, e a minha coorientadora Profa. Dra. Jaqueline Kappke Zambianchi, pela paciência, apoio, conhecimentos transmitidos e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho e estes anos de estudo.

Ao Grupo de Imagens e Espectroscopia de Raios X (GIERX) e seus membros, pela recepção no grupo e utilização da estrutura do laboratório.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia (PPGFA), pela oportunidade e aprendizado.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL) e ao Grupo de Física Nuclear Aplicada (GFNA), pelo acesso aos laboratórios de física nuclear aplicada, e ao Prof. Dr Fábio Luiz Melquiades, pela recepção, disposição e pelos ensinamentos na realização de experimentos.

Aos meus amigos, Lia, Wagner, Milton, Edson, Fernanda, Vinicius, Scott, e todos os que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, seja pelo exemplo a ser seguido, pelas discussões sobre física, pelo incentivo, pelos conselhos e momentos de descontração, que tornaram esta trajetória mais leve.

Este estudo teve apoio financeiro da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), com bolsa de estudos na modalidade Recursos Próprios da UTFPR, via Edital DIRPPG-CT 01/2020.

## RESUMO

HERMÓGENES, Gustavo. **Quantificação de rádio em água pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total simulada por Monte Carlo**. 2022. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2022.

O rádio (Ra) é um elemento radioativo de ocorrência natural e sua dispersão no meio ambiente está ligada também a atividades de extração em indústrias como de minério e petróleo. Ao ser ingerido, por meio de água ou alimentos, o Ra tende a se acumular nos ossos, oferecendo maior risco de desenvolvimento de doenças degenerativas ligadas a exposição à radiação, como osteosarcomas. Devido ao potencial risco à saúde, entidades internacionais como a Organização Mundial da Saúde estabeleceram diretrizes sobre os níveis máximos de contaminação de Ra em água. As técnicas mais comuns para determinação destes níveis atingem alta sensibilidade e baixos limites de detecção, porém estão ligadas a métodos de preparação e medida altamente complexos e demorados. A fluorescência de raios X por reflexão total, do inglês *Total Reflection X-ray Fluorescence* (TXRF) é uma técnica espectroscópica de análise multi-elementar bem estabelecida para a determinação de elementos traço em variados tipos de amostras. O objetivo deste trabalho foi propor a aplicação desta técnica, utilizando tubos de raios X, para a determinação de Ra em água. O estudo foi desenvolvido por meio de simulações de Monte-Carlo, utilizando o *software* de transporte de partículas Monte Carlo N-Particle (MCNP). Um sistema de TXRF, equipado com tubo de raios X de molibdênio e detector SDD, foi então modelado e espectros de amostras contendo Ra, baseadas no material de referência certificado SRM4796, foram simulados. Uma medida experimental de TXRF, de uma amostra de água ultrapura, foi realizada para comparação com os espectros simulados. Gálio (Ga) foi utilizado como padrão interno nas simulações e no experimento. Os objetivos específicos deste trabalho foram avaliar a capacidade do MCNP em modelar e simular sistemas de TXRF e seu domínio de aplicação, construir uma curva de calibração de massa de Ra em relação ao Ga, e determinar os limites de detecção e quantificação de Ra do sistema simulado para avaliar as condições de aplicabilidade da técnica proposta. Os resultados mostraram que o sistema modelado no MCNP foi capaz de reproduzir características típicas de sistemas de TXRF, que as simulações reproduziram os dados experimentais para a amostra de água ultrapura, em relação ao padrão interno, e podem ser utilizadas para análises quantitativas de contagens líquidas de picos de fluorescência próximos. A curva de calibração foi obtida com base nas simulações de amostras padrão e foi capaz de recuperar a massa de uma amostra arbitrária simulada. Os limites de detecção e quantificação obtidos podem ser alcançados por sistemas equipados com tubos de raios X reportados na literatura. Para atingir as diretrizes internacionais, a evaporação foi explorada como método de pré-tratamento, e o tempo de aquisição também foi estudado para melhoria da técnica, de forma que os limites obtidos atingem as massas equivalentes às diretrizes estabelecidas para o radioisótopo de maior abundância natural,  $^{226}\text{Ra}$ . Portanto, as simulações mostraram que a técnica de TXRF, utilizando tubos de raios X, pode ser utilizada como uma checagem rápida e de rotina para a determinação de Ra em corpos d'água.

**Palavras-chave:** Rádio. Fluorescência de raios X por Reflexão Total. Água. Monte Carlo. MCNP.

## ABSTRACT

HERMÓGENES, Gustavo. **Quantification of radium in water by Total Reflection X-ray Fluorescence technique simulated by Monte Carlo**. 2022. 71 p. Dissertation (Master's Degree in Physics) – Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2022.

Radium (Ra) is a naturally occurring radioactive element and its dispersion on the environment is related also to extraction activities like in mining and oil industry. When ingested, by water or food, radium tends to accumulate in bones, increasing the risk in developing degenerative diseases associated with radiation exposure, like osteosarcomas. Due to its potential hazardous effects to human health, international entities like World Health Organization established guidelines for the maximum contaminant levels of Ra in water. The current techniques for determination of these levels reach high sensitivity and low detection limits, but they are associated to highly complex and time consuming preparation and measurement methods. Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) Spectroscopy is a well established multi-elemental analysis technique for determination of trace elements in various types of samples. The purpose of this work was to propose the use of this technique, with X-ray tubes, for the determination of Ra in water. The study was carried out by Monte Carlo simulations, using the Monte Carlo N-Particle (MCNP) code. A TXRF system, equipped with a molybdenum X-ray tube and a SDD detector, was modelled and spectra of samples containing Ra, based on the standart reference material SRM4967A, were simulated. An experimental TXRF measurement of a ultra-pure water sample was performed for comparison with the simulated spectra. Gallium (Ga) was used as internal standart in the simulations and in the experiment. Specifically purposes in this work were to evaluate MCNP capability in modelling and simulating TXRF systems and its application domain, to obtain a Ra mass calibration curve in relation to Ga, and to determine Ra detection and quantification limits of the simulated system to evaluate the aplicability conditions of the proposed technique. According to the results, the system modelled with MCNP was able to reproduce typical TXRF systems characteristics, the simulations reproduced the experimental data for the ultra-pure water sample measurement, regarding to the internal standart, and may be used for quantitative analysis relating to near fluorescence peaks' net counts. The calibration curve was obtained based on the standart samples simulations and was able to recover the simulated arbitrary sample mass. The obtained detection and quantification limits can be achieved by current reported systems equipped with X-ray tubes. To attain international guidelines, evaporation as a pre-treatment method and the aquisition time were explored, hence the obtained limits reach the equivalent masses of the guidelines for the most naturally abundant radioisotope,  $^{226}\text{Ra}$ . Therefore, the simulations showthat TXRF technique, with X-ray tubes, may be used as a quick and routine check for detemination of Ra in water bodies.

**Keywords:** Radium. Total Reflection X-ray Fluorescence. Water. Monte Carlo. MCNP.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Raios X característicos originados nas transições entre níveis e subníveis eletrônicos. . . . .	21
Figura 2 – Coeficientes de atenuação mássicos para o elemento Ra na faixa de energia dos fótons incidentes de 1 keV até 100 MeV, de acordo com a base de dados NIST (1998). . . . .	23
Figura 3 – Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. . . . .	28
Figura 4 – Dependência em energia da eficiência intrínseca para diferentes tipos de detectores Silicon Drift Detector (SDD), apresentados pela fabricante AMPTEK. . . . .	32
Figura 5 – Esquema da geometria modelada. . . . .	37
Figura 6 – Esquema da região irradiada na face superior do porta-amostra com região de deposição da amostra. . . . .	37
Figura 7 – Resolução ajustada. . . . .	38
Figura 8 – Espectros resultantes das simulações com parâmetros de amostras padrão. . . . .	41
Figura 9 – Espectro resultante da simulação para o caso que representa uma amostra com massa de Ra arbitrária. . . . .	43
Figura 10 – Espectro experimental resultante de 1000 s de medida, por TXRF, de 10 $\mu$ L de uma amostra de água ultra pura contendo 200 ppb de Ga como padrão interno. . . . .	44
Figura 11 – Sobreposição dos espectros experimental, da Figura 10, e simulado para a configuração 1x, na região dos picos do padrão interno (Ga) e normalizados pelo máximo da contagem líquida do pico Ga $K\alpha$ . . . . .	45
Figura 12 – Região dos picos de Ga, com <i>background</i> , para a medida experimental de uma amostra de água ultra pura com padrão interno de 200 ppb de Ga, e com tempo de aquisição de 1000 s. . . . .	46
Figura 13 – Região dos picos de Ga, com <i>background</i> , da simulação para a configuração 1x. . . . .	46
Figura 14 – Contagens líquidas dos picos de Ga, normalizadas pela contagem líquida total do respectivo pico de referência Ga $K\alpha$ , obtidos da medida experimental de água ultra-pura com 200 ppb de Ga como padrão interno e da simulação da configuração 1x. . . . .	47
Figura 15 – Espectro normalizado pelo pico de padrão interno, Ga $K\alpha$ , com ampliação da região que contém os picos de interesse, Ra $L\alpha_1$ , e do próprio padrão interno. . . . .	48
Figura 16 – Região do pico Ra $L\alpha_1$ com <i>background</i> para as configurações baseadas na solução padrão <i>Standart Reference Material</i> (SRM) 4967A. . . . .	49
Figura 17 – Região do pico Ga $K\alpha$ com <i>background</i> para as configurações baseadas na solução padrão SRM 4967A. . . . .	50
Figura 18 – Região dos picos Ra $L\alpha_1$ e Ga $K\alpha$ , com <i>background</i> , para o caso da amostra arbitrária com $1,01 \times 10^{-10}$ g de Ra. . . . .	51
Figura 19 – Curva de calibração construída a partir das amostras padrão com recuperação de massa. . . . .	52

Figura 20 – TXRF spectrum of the ground water sample (analytical conditions: Ga concentration — 200 $\mu\text{g/L}$ , sample volume — 10 $\mu\text{L}$ , measuring time — 1000 s). Em tradução livre: "Espectro de TXRF de uma amostra de água subterrânea (condições analíticas: concentração de Ga - 200 $\mu\text{g/L}$ , volume da amostra - 10 $\mu\text{L}$ , tempo de medida - 1000 s)" . . . . .	69
Figura 21 – Image of the RMG-2 pipetted on the sample carrier, which has been obtained using an optical microscope. Em tradução livre: "Imagem do RMG-2 pipetado sobre o porta-amostra, que foi obtida usando um microscópio óptico." . . .	70
Quadro 1 – Relação entre coeficientes de atenuação. . . . .	22

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Volumes de água necessários para se detectar ou quantificar Ra de acordo com a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  indicada. . . . . 54
- Tabela 2 – Volumes de água necessários para se detectar ou quantificar Ra de acordo com a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  indicada, de acordo com o tempo de aquisição  $t_s$ . 55

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

### SÍMBOLOS

Ar	argônio
Ba	bário
Ca	cálcio
Cl	cloro
Fe	ferro
Ga	gálio
Mo	molibdênio
Ni	níquel
Ra	rádio
Si	silício
Th	tório
U	urânio
Zn	zinco

### SIGLAS

MCNP	Monte Carlo N-Particle
NORM	material radioativo de ocorrência natural, do inglês <i>Naturally Occurring Radioactive Material</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
SDD	Silicon Drift Detector
SRM	<i>Standart Reference Material</i>

### ACRÔNIMOS

DL	Limite de Detecção, do inglês <i>Detection Limit</i>
QL	Limite de Quantificação, do inglês <i>Quantification Limit</i>
cps	contagens por segundo
ED-XRF	fluorescência de raios X por dispersão de energia, do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i>
FWHM	Largura à Meia Altura, do inglês <i>Full Width at Half-Maximum</i>
ICPMS	espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LANL	Laboratório Nacional de Los Alamos, do inglês <i>Los Alamos National Laboratory</i>
LSS	espectrometria de cintilação líquida, do inglês <i>Liquid Scintillation Spectrometry</i>
MCL	níveis máximos de contaminação, do inglês <i>Maximum Contaminant Level</i>
TER	reflexão externa total, do inglês <i>Total External Reflection</i>
TXRF	fluorescência de raios X por reflexão total, do inglês <i>Total Reflection X-ray Fluorescence</i>

USEPA Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*

WD-XRF fluorescência de raios X por dispersão de onda, do inglês *Wave Dispersive X-ray Fluorescence*

XRF fluorescência de raios X, do inglês *X-ray Fluorescence*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS . . . . .	16
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO . . . . .	17
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> . . . . .	<b>18</b>
2.1	RAIOS X . . . . .	18
2.1.1	Interação com matéria . . . . .	19
2.1.1.1	Espalhamento dos raios X . . . . .	19
2.1.1.2	Efeito Fotoelétrico . . . . .	19
2.1.1.3	Radiação Característica . . . . .	20
2.1.1.4	Elétrons Auger . . . . .	20
2.1.2	Probabilidades de Interação . . . . .	21
2.2	TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X . . . . .	24
2.2.0.1	Equação Fundamental . . . . .	24
2.2.1	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total . . . . .	27
2.2.1.1	Reflexão Total . . . . .	28
2.2.1.2	Análise Quantitativa . . . . .	29
2.2.1.3	Limites de detecção . . . . .	30
2.3	DETECÇÃO DE RAIOS X . . . . .	31
2.3.0.1	Resolução . . . . .	31
2.4	RADIOATIVIDADE . . . . .	32
2.4.1	Lei do Decaimento Radioativo . . . . .	33
2.4.2	Cadeias de Decaimento . . . . .	34
2.4.3	Conversão em Massa . . . . .	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> . . . . .	<b>36</b>
3.1	MODELAGEM E SIMULAÇÃO . . . . .	36
3.2	PARÂMETROS . . . . .	38
3.3	MEDIDA EXPERIMENTAL . . . . .	39
3.4	TRATAMENTO DE DADOS . . . . .	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	<b>41</b>
4.1	ESPECTROS . . . . .	41
4.2	CALIBRAÇÃO . . . . .	48
4.3	DETECÇÃO DE RÁDIO . . . . .	52
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> . . . . .	<b>57</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	59
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>61</b>
	<b>GLOSSÁRIO</b> . . . . .	<b>68</b>
	<b>ANEXO A – ESPECTRO DE TXRF RETIRADO DA LITERATURA</b> .	<b>69</b>

<b>ANEXO B – IMAGEM DE AMOSTRA PARA MEDIDA DE TXRF RETIRADA DA LITERATURA . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>ANEXO C – PRODUÇÕES . . . . .</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O metal alcalino-terroso Ra é o elemento de número atômico 88 e pertence ao grupo IIA da tabela periódica. É proveniente das cadeias de decaimento de urânio (U) e tório (Th) e possui mais de 20 isótopos, sem nenhuma forma estável. Os radioisótopos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  são os mais importantes do ponto de vista de proteção radiológica por possuírem meia vida relativamente longa, 1600 anos e 5,75 anos respectivamente, conseqüentemente maior abundância natural, e altos fatores de conversão de dose (IAEA, 2010).

A dispersão de Ra no meio ambiente está ligada a processos de exploração de recursos naturais, que produzem resíduos dentre os quais está um tipo classificado como material radioativo de ocorrência natural, do inglês *Naturally Occurring Radioactive Material* (NORM). Nos anos de 1950, Ra foi identificado como um poluente significativo proveniente da mineração de U. Desde então, altas concentrações do elemento foram relacionadas a esta e outras atividades, ligadas a mineração e moagem de fosfatos e ouro e às indústrias de carvão, gás e petróleo (IAEA, 2014). No trabalho de Michalik, B. *et al.* (2005), a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  em águas presentes no interior de minas de carvão chegou a 110 Bq/L, e o efeito de efluentes contaminados foi observado em um riacho próximo a uma das minas, cuja concentração do mesmo radioisótopo foi de 1,3 Bq/L. Valores ainda maiores são reportados em águas próximas a plataformas de extração de petróleo, como os 6 Bq/L reportados em Vegueria *et al.* (2002), e os 111,2 Bq/L reportados em Al-Masri (2006). Rejeitos, fragmentos de minerais e efluentes das regiões de exploração citadas dispersam os radioisótopos em corpos d'água, sejam eles rios, lençóis freáticos, lagos, ou oceanos. Como consequência, além da dispersão em água, Ra também é absorvido pela biota, principalmente em regiões próximas de onde são produzidos NORMs (IAEA, 2014).

Quando ingerido através de alimentos ou água, que são as duas maiores fontes de ingestão deste elemento, cerca de 80% do Ra é excretado pelo corpo humano. Como pertence ao grupo IIA da tabela periódica, é quimicamente semelhante aos outros elementos deste grupo, como o cálcio. Com isso, além de ocorrer sua distribuição por curto prazo em tecidos moles, a quantidade não excretada pelo corpo tende a se acumular principalmente nos ossos, (ATSDR, 1990; IAEA, 2010). A exposição à radiação ionizante está ligada ao aumento da probabilidade desenvolvimento de várias doenças degenerativas como anemia, catarata e câncer (UNSCEAR, 2015). O Ra é emissor de partículas alfa, beta e gama, além de produzir filhos também radioativos e tóxicos como o radônio, polônio, chumbo e bismuto (IAEA, 2014; UNSCEAR, 2020). Portanto,

o acúmulo de Ra no organismo pode levar ao desenvolvimento de doenças degenerativas e câncer, principalmente ósseo, podendo levar à morte (ATSDR, 1990).

Devido ao potencial risco à saúde que a ingestão diária de água contendo radionuclídeos pode oferecer (MILVY; COTHERN, 1989), o controle da presença destes elementos se tornou objeto de importância para entidades regulatórias internacionais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), e a Organização Mundial da Saúde (OMS), que estabeleceram limites para os níveis máximos de contaminação, do inglês *Maximum Contaminant Level* (MCL), em água tratada. Segundo a regulamentação de 2000 da USEPA, o MCL para uma combinação de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  foi definido em 5 pCi/L, ou 0,185 Bq/L (EPA, 2000; EPA, 2001). Já a regulamentação da World Health Organization (2018), define um MCL de 1 Bq/L para  $^{226}\text{Ra}$  e de 0,1 Bq/L para  $^{228}\text{Ra}$ . Porém, como já mencionado, as regiões relacionadas a produção de NORMs atingem níveis muito acima destes limites. Por isso, o estudo de diferentes técnicas e o desenvolvimento de novos métodos, que possibilitem o controle das quantidades deste elemento em corpos d'água de forma mais rápida e precisa, é importante.

Atualmente, as técnicas mais comuns para a detecção de Ra em amostras ambientais são a espectrometria alfa, gama, espectrometria de cintilação líquida, do inglês *Liquid Scintillation Spectrometry* (LSS), e espectrometria de massa por feixe de íons (IAEA, 2010). Apesar de atingirem alta sensibilidade e baixos limites de detecção, os métodos analíticos que empregam estas técnicas, como os listados em U.S. DOE (1998), são complexos e exigem cuidados especiais na medida e preparação das amostras, como tratamento químico, filtração, ou mesmo um grande período de tempo de espera para a estabilização da amostra (IAEA, 2010; JIA; JIA, 2012). Devido à baixa probabilidade de emissão gama e interferência espectral na sua medida, bem como na separação das emissões alfa e beta na LSS, além de problemas de auto-absorção na espectrometria alfa, é comum que estas técnicas utilizem o pré-tratamento químico. Precipitação química, geralmente feita com sulfato de bário, é comumente aplicada à espectrometria alfa (SONG *et al.*, 2017), gama (van Beek *et al.*, 2010) e de cintilação líquida (GODOY *et al.*, 2016), que também envolve o uso de um coquetel químico de cintilação. Para evitar interferência por elementos isobáricos, a utilização de separação química é inevitável na espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICPMS), que também envolve o uso de uma resina catiônica (DALENCOURT *et al.*, 2018). Medidas indiretas pelos produtos radioativos do Ra são utilizadas com frequência, como na

emanação de radônio (PERRIER *et al.*, 2016), LSS e Lucas Cell (SETHY *et al.*, 2014), mas há a necessidade de se manter a amostra selada, antes da medida, por pelo menos pelo menos 20 dias para que o Ra entre em equilíbrio secular com seus filhos.

A TXRF é uma técnica de análise multi elementar por dispersão de energia baseada em fluorescência de raios X, do inglês *X-ray Fluorescence* (XRF), na qual um feixe de raios X incide sobre uma quantidade muito pequena de amostra com baixo ângulo de incidência, menor que o ângulo crítico para o material do porta-amostra, de forma que ocorra o fenômeno de reflexão total externa dos raios X. Isto contribui para diminuir a razão entre as contagens de sinal e de *background*, melhorando a eficiência, sensibilidade e os limites de detecção, que chegam à faixa de pg para sistemas equipados com tubos de raio X e fg para sistemas com radiação síncrotron. Isto permite a caracterização de elementos em quantidade traço nos mais variados tipos de amostra, que são analisadas em pequenas quantidades, como filmes depositados em decorrência da evaporação total de  $\mu\text{L}$  das amostras, ou quantidades diminutas de material sólido (ALOV, 2011; YANG *et al.*, 2020).

A técnica pode ser aplicada a diversas áreas como a indústria química, tecnológica, de alimentos, de combustíveis, medicina, arqueologia, entre outras (ALOV, 2011). Atualmente, sistemas TXRF equipados com tubos de raios X são utilizados para a caracterização de amostras aquosas e objetos geológicos, como rochas, sedimentos de rios (CHERKASHINA *et al.*, 2014) e minérios (MISRA *et al.*, 2005). Métodos analíticos baseados em sistemas TXRF equipados com tubos de molibdênio (Mo) foram apresentados como substitutos dos métodos radiométricos usuais, como a espectrometria alfa, para a determinação de urânio em águas de drenagem provenientes de instalações de exploração deste material (MATSUYAMA *et al.*, 2017; MATSUYAMA *et al.*, 2019), no oceano (MISRA *et al.*, 2006), e até mesmo em urina humana (ZARKADAS *et al.*, 2001).

O aprimoramento de sistemas TXRF, que cada vez mais atingem maior sensibilidade e eficiência de detecção, a praticidade nos métodos de medida e a possibilidade de análise multi elementar simultânea são pontos atrativos para a técnica, que está evoluindo rapidamente (ALOV, 2011). Sistemas portáteis já atingem limites de detecção de até 2 pg (PAHLKE *et al.*, 2006; KUNIMURA *et al.*, 2010). Estes fatos tornam a técnica uma boa opção para análises rápidas e de rotina quanto a caracterização elementar e qualidade de amostras ambientais como corpos d'água, e uma possível alternativa às técnicas usuais de detecção de radionuclídeos neste tipo de amostra para a determinação de Ra.

Medidas de radiação podem ser complexas e exigir grande gasto financeiro e de tempo. Com isto, simulações de Monte Carlo são uma alternativa vantajosa para se analisar os mais variados tipos de fenômenos provenientes do transporte de partículas, como por exemplo as interações de radiação e matéria. Neste sentido, as simulações de Monte Carlo são aplicadas em áreas como a física médica, para modelar sistemas de imagem em medicina nuclear, efetuar o planejamento de tratamentos em radioterapia e o cálculo de dose equivalente em tratamentos e imagens (SARRUT *et al.*, 2021), em física de reatores para o cálculo de criticalidade e blindagem (BERNNAT *et al.*, 2003), e em técnicas analíticas nucleares, na modelagem dos sistemas de medida e sua calibração, como na espectroscopia gama (HENDRIKS *et al.*, 2002; MARCHAIS *et al.*, 2018) e na espectroscopia por XRF (RAJASINGAM *et al.*, 2009; MELQUIADES *et al.*, 2020).

O MCNP, é um código de Monte Carlo de transporte de radiação projetado para rastrear vários tipos de partículas em uma ampla faixa de energias, desenvolvido e mantido pelo Laboratório Nacional de Los Alamos, do inglês *Los Alamos National Laboratory* (LANL). Na sua versão 6.2, o *software* possui bibliotecas de seção de choque foto-atômica atualizadas, como a EPRDATA14 (*Electron-Photon-Relaxation DATA*), e permite que o usuário escolha a melhor opção para os materiais e fenômenos de interesse a serem estudados (WERNER, 2017). Atualmente, o MCNP tem sido utilizado em estudos que envolvam medidas por XRF, quanto a sua capacidade de modelar e simular espectros de XRF (RAJASINGAM *et al.*, 2009) e na otimização de sistemas de TXRF (COSTA *et al.*, 2011).

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é verificar, por meio de simulações de Monte Carlo, a possibilidade e a viabilidade da aplicação da técnica de TXRF com tubo de raios X para a detecção do elemento Ra em amostras de água. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Utilizar o *software* MCNP para modelar um sistema típico de TXRF equipado com tubo de raios X;
- Simular medidas de TXRF com amostras contendo diferentes quantidades de Ra, utilizando parâmetros reais de amostras padrão e de uma amostra arbitrária;
- Reproduzir características de medidas reais de TXRF, avaliando qualitativamente e quantitativamente os dados obtidos de espectros gerados pelas simulações ao compará-los com

dados de experimentos reais;

- Construir uma curva de calibração de massa de Ra em relação a um padrão interno de Ga, utilizando as simulações de amostras padrão, e verificar a recuperação de massa para um caso arbitrário;
- Determinar o limite de detecção e o limite de quantificação de Ra do sistema simulado para analisar os limites da técnica e propor métodos que a viabilizem;
- Comparar os resultados obtidos pelas simulações com os dados da literatura sobre regulamentações de níveis máximos de Ra em água, níveis de Ra medidos em diferentes amostras de água, complexidade e tempos de aplicação de outras técnicas, para verificar se a técnica proposta é viável.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Após a introdução feita no Capítulo 1, uma revisão da teoria é apresentada no Capítulo 2, abordando conceitos teóricos sobre o elemento Ra, sobre a técnica de TXRF, além dos dados reportados na literatura sobre estes assuntos e também relacionados ao MCNP e a normas sobre quantidades de Ra em água. No Capítulo 3, são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, desde o necessário para a modelagem e simulação de um sistema típico de TXRF, passando pelos parâmetros utilizados para modelar as amostras, pela medida experimental realizada, até o tratamento dos dados. Os resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 4, no qual são feitas análises sobre capacidade e aplicação das simulações realizadas no MCNP, uma curva de calibração de massa de Ra para medidas de TXRF é apresentada, e a aplicação desta técnica na determinação de Ra em amostras de água é discutida. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões com base nos resultados e na discussão dos assuntos mencionados, além de apresentar perspectivas sobre simulações no MCNP e sobre a técnica proposta neste trabalho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão apresentadas as bases e os conceitos teóricos que permitiram o desenvolvimento deste estudo, começando com conceitos para a realização da modelagem desejada, sobre raios X, sua produção, interação com a matéria e detecção, e passando pelas equações necessária para o desenvolvimento dos cálculos de calibração, limites de detecção e quantificação, e das conversões de atividade em massa para o Ra.

### 2.1 RAIOS X

Raio X é a denominação dada à radiação eletromagnética de alta energia emitida por partículas carregadas (usualmente elétrons) na mudança entre níveis de energia atômicos (raios X característicos ou de fluorescência) ou ao sofrer desaceleração em um campo de forças de Coulomb (radiação de freamento, *bremstrahlung* ou raios X contínuos) (ATTIX, 1986). Fótons de raios X possuem as mesmas propriedades de fótons de raios  $\gamma$ , diferindo apenas em sua origem, que para o caso de radiação  $\gamma$  é a emissão nuclear ou pela aniquilação entre matéria e anti-matéria.

Tubos de raios X são equipamentos para a produção de raios X baseados na emissão da radiação de freamento (*bremstrahlung*), na qual elétrons são freados em um material, emitindo fótons com energia equivalente à perda de energia cinética, e na emissão de radiação característica devido à transições eletrônicas decorrentes da excitação da estrutura eletrônica de átomos que compõe o material freador. Filamentos, geralmente de tungstênio, são aquecidos pela passagem de corrente, ajustada por mA, até a emissão de elétrons térmicos, que são acelerados por uma diferença de potencial  $V$ , também ajustada, até atingirem o anodo, geralmente placas de prata, tungstênio e Mo, que freiam o feixe de elétrons, produzindo assim uma faixa de energia de raios X de freamento (espectro contínuo) além de raios X característicos do elemento que compõe o alvo (TAUHATA *et al.*, 2014). Aceleradores de partículas do tipo síncrotron também são fontes de raios X e são capazes de produzir feixes com alto fluxo de fótons, em uma faixa estimada de  $10^{14}$  a  $10^{18}$   $\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  para a terceira geração de síncrotrons, enquanto que a faixa de valores do fluxo estimado para tubos de raios X chega a  $10^{10}$   $\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (BARTZSCH; OELFKE, 2017).

### 2.1.1 Interação com matéria

Ao incidir sobre um determinado material, fótons de raios X podem sofrer interações de espalhamento, coerente (elástico) e incoerente (inelástico), e interações de absorção com a estrutura eletrônica ou com os núcleos dos elementos que compõe o material. As interações fotonucleares acontecem a partir de energias da ordem de Megaelétrons-volt, enquanto que para faixas de energias menores os efeitos de espalhamento e absorção pela estrutura eletrônica são os efeitos que devem ser considerados (ALPEN, 1998).

#### 2.1.1.1 Espalhamento dos raios X

No espalhamento, o fóton de raios X interage com a estrutura eletrônica do átomo espalhador, e sofre espalhamento elástico (coerente), denominado de espalhamento Rayleigh, no qual o fóton é apenas desviado de sua direção de incidência, não havendo perda de sua energia total, ou sofre espalhamento inelástico (incoerente), quando o fóton transfere parte de sua energia (ALPEN, 1998). O espalhamento incoerente é denominado de espalhamento Compton, e consiste na transferência de energia do fóton para o elétron espalhado. A energia do fóton espalhado pode ser expressa, na aproximação do caso de elétron livre, pela relação:

$$h\nu' = h\nu \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \quad (1)$$

na qual:  $h\nu'$  é a energia do fóton espalhado;  $h\nu$  é a energia do fóton incidente;  $\theta$  é o ângulo entre a direção de incidência e de espalhamento do fóton, e  $\alpha$  é um fator entre a energia do fóton incidente e a energia de repouso do elétron espalhador cujo valor é de 0,511 MeV, de forma que  $\alpha = h\nu/m_0c^2$ .

#### 2.1.1.2 Efeito Fotoelétrico

O feito fotoelétrico consiste na absorção de fótons por elétrons de um átomo. Os fótons devem ter energia mínima superior à energia de ligação do elétron, que é então emitido do átomo, criando uma vacância no nível eletrônico desocupado. A energia de ligação pode ser calculada de modo aproximado ao se aplicar a teoria de Bohr para átomos hidrogenóides, fazendo-se considerações sobre as experiências de Moseley (NASCIMENTO FILHO, 1999). A Equação 2 representa o cálculo aproximado da energia de ligação  $E$  para as camadas K e L dos átomos de

um elemento de número atômico  $Z$ :

$$E = K \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (2)$$

onde  $E$  representa a energia de ligação da camada em questão,  $K$  é uma constante de valor 13,6 eV,  $n$  é o número quântico principal do nível em questão, e  $b$  é a constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente. Os níveis eletrônicos são ainda divididos em subníveis relacionados aos números quânticos orbital e de spin, que estão esquematizados na Figura 1, juntamente com as transições eletrônicas permitidas, para os níveis K, L e M. Após a excitação da estrutura eletrônica de um átomo, a vacância produzida é preenchida por elétrons de níveis subsequentes, com consequente produção de um fóton com energia igual à diferença entre os níveis de transição (ALPEN, 1998). Isto dá origem a dois tipos de efeitos: a emissão de radiação característica e a produção de elétrons Auger.

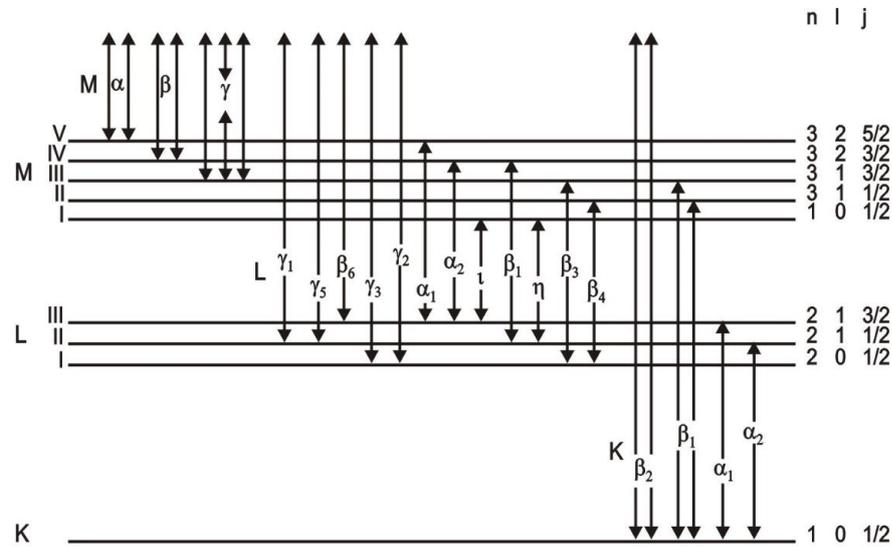
#### 2.1.1.3 Radiação Característica

Os raios X característicos são produzidos pelas transições eletrônicas nos átomos, em que após a criação de vacâncias em níveis de energia mais internos, elétrons de níveis de energia subsequentes sofrem transição e as ocupam, emitindo fótons com energia equivalente à diferença dos níveis e subníveis de transição inicial e final (ATTIX, 1986). A Figura 1 mostra uma relação das linhas características K, L e M com as transições permitidas entre os subníveis destas camadas. A linha característica é primeiramente representada pela camada que sofreu ionização, de forma que as linhas L indicam transições eletrônicas que terminam na camada L. As linhas características representadas na figura seguem a nomenclatura Siegbahn (1916), na qual as linhas são classificadas de acordo com sua intensidade, sendo as mais intensas indicadas pelo índice  $\alpha$ , seguidas pelas linhas com o índice  $\beta$ , e assim sucessivamente. Como os subníveis eletrônicos são não degenerados, as transições ainda são separadas por índices numéricos, como L  $\alpha_1$  e L  $\alpha_2$ . A Figura 1 indica algumas das principais transições eletrônicas, do ponto de vista da espectroscopia de raios X, com suas nomenclaturas Siegbahn correspondentes.

#### 2.1.1.4 Elétrons Auger

Outro efeito causado como consequência da excitação eletrônica pelo efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons Auger. Após a produção da radiação característica, esta pode interagir

**Figura 1 – Raios X característicos originados nas transições entre níveis e subníveis eletrônicos.**



Fonte: Tauhata *et al.* (2014)

com os elétrons de camadas eletrônica mais externas do mesmo átomo e então ser absorvida novamente por outro elétron, que por consequência é emitido. Este elétron emitido é denominado de elétron Auger (ALPEN, 1998).

### 2.1.2 Probabilidades de Interação

Quando se trata de radiação ionizante, para o caso de fótons, como no caso da interação de raios X e raios  $\gamma$  com a matéria, há cinco tipos de interação que devem ser levados em consideração (ATTIX, 1986). São estas o espalhamento Rayleigh, espalhamento Compton, efeito fotoelétrico, produção de pares e interações fotonucleares. Estas interações são de caráter aleatório e, dessa forma, são descritas em termos de probabilidades de ocorrência.

Considerando-se um feixe de fótons com fluência inicial  $N_0$ , que atravessa uma camada  $dx$  de um determinado material homogêneo, e que após atravessar uma espessura  $x$  deste material e sofrer atenuação, possui uma fluência remanescente  $N$ , dada pela relação (JOHNS; CUNNINGHAM, 1983):

$$N = N_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (3)$$

na qual  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear do material, ou simplesmente coeficiente de atenuação, e tem unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . Ele depende das propriedades do material absorvedor e da

energia dos fótons incidentes, e representa a probabilidade de ocorrer uma interação do fóton com o material (ATTIX, 1986).

O coeficiente de atenuação para um material pode expressar a probabilidade de interação em termos de unidades de comprimento, como já mencionado, mas também pode fazê-lo em termos de unidade de massa em relação à densidade  $\rho$  do material, sendo denominado de coeficiente de atenuação de massa, ou mássico, da probabilidade de interação por elétron, sendo chamado de coeficiente de atenuação eletrônico, e da probabilidade de interação por átomo, denominado de coeficiente de atenuação atômico (ALPEN, 1998). O Quadro 1 mostra a relação entre os coeficientes de atenuação.

**Quadro 1 – Relação entre coeficientes de atenuação.**

Coeficiente	Símbolo	Unidade
Linear	$\mu$	$m^{-1}$
Mássico	$\mu/\rho$	$m^2 \cdot kg^{-1}$
Eletrônico	$e\mu$	$m^2$ por elétron
Atômico	$a\mu$	$m^2$ por átomo

**Fonte: Adaptado de Alpen (1998).**

Pelo fato dos coeficientes de atenuação, exceto o linear, possuírem unidades de medida em termos de dimensão de área (comprimento ao quadrado), eles também são chamados de seção de choque, pois podem ser interpretados como uma área efetiva em torno de um núcleo de interação, seja um elétron, átomo, molécula ou a espessura de um material, o qual representa a probabilidade de interação, sendo que quanto maior esta área efetiva, maior é a probabilidade dela ocorrer (ALPEN, 1998).

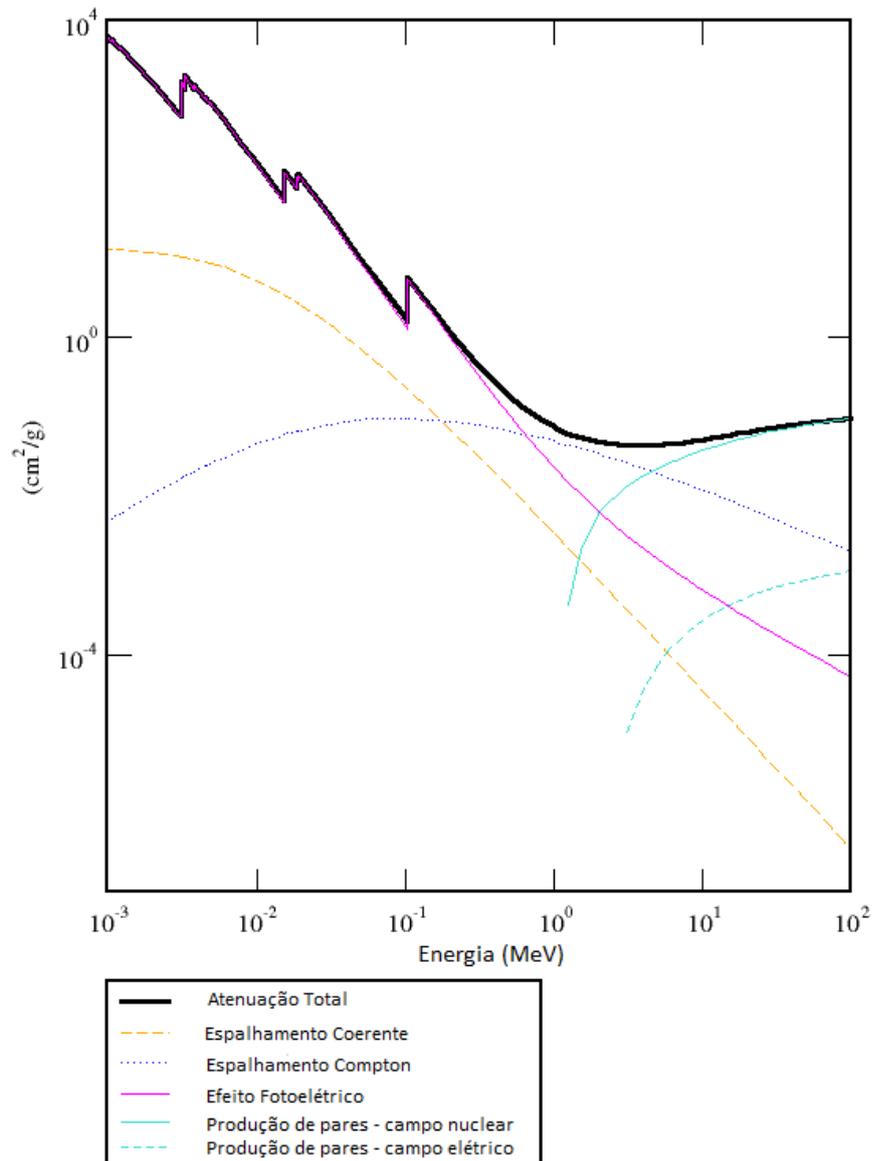
Cada tipo de interação é descrita por uma probabilidade dependendo da energia do fóton incidente e das propriedades do material absorvedor, e é a seção de choque que guarda esta informação. Portanto, ao incidir sobre um material, a probabilidade de interação do fóton, definida pelo coeficiente de atenuação, é soma das probabilidades de cada tipo de interação, ou seja, o coeficiente de atenuação total é dado pela relação (JOHNS; CUNNINGHAM, 1983):

$$\mu = \tau + \sigma_R + \sigma_C + \kappa \quad (4)$$

na qual, para as características do material e para a energia do fóton,  $\tau$  é a seção de choque do efeito fotoelétrico,  $\sigma_R$  é a seção de choque relativa ao espalhamento Rayleigh (coerente),  $\sigma_C$  é a seção de choque do espalhamento Compton e  $\kappa$  é a seção de choque relativa à produção de pares.

A Figura 2, cujos dados foram retirados da base de dados NIST (1998), mostra o coeficiente de atenuação mássico total para o Ra, bem como as seções de choque, também em termos de massa, de cada tipo interação para fótons com energia na faixa de 1 keV até 100 MeV.

**Figura 2 – Coeficientes de atenuação mássicos para o elemento Ra na faixa de energia dos fótons incidentes de 1 keV até 100 MeV, de acordo com a base de dados NIST (1998).**



Fonte: Adaptado de NIST (1998)

Assim como pode ser observado para o Ra na Figura 2, a seção de choque total é majoritariamente composta pela seção de choque do efeito fotoelétrico para energias até cerca de centenas de keV, e a produção de pares e interações fotonucleares só têm contribuição para a atenuação total em energias a partir da energia mínima de  $2m_0c^2 = 1,022 \text{ MeV}$ , sendo  $m_0$  a massa de repouso do elétron, onde então as interações nucleares dominam para energias de dezenas de

MeV (ATTIX, 1986). As discontinuidades nas nas curvas de atenuação total são decorrentes do efeito fotoelétrico, sendo que representam as energias de excitação dos níveis de energia M, L e K do Ra, em ordem crescente de energia (THOMPSON; VAUGHAN, 2001).

Para excitações feitas com tubos de raios X, como os de molibdênio, prata e tungstênio, cujas energias dos fótons do feixe de raios X são da ordem de dezenas de keV, apenas as interações de espalhamento Rayleigh, espalhamento Compton e efeito fotoelétrico têm importância, sendo que os últimos dois tipos de interação contribuem para a transferência e absorção de energia pelo material das amostras (JOHNS; CUNNINGHAM, 1983).

## 2.2 TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A XRF é um método de análise multi-elementar, qualitativo e quantitativo, baseado na medida das intensidades de raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem uma amostra. O feixe de raios X, emitido por tubos de raios X, fontes radioativas ou radiação síncrotron, ao incidir sobre uma amostra, excita os elétrons dos elementos que a constituem, podendo ser absorvida através do efeito fotoelétrico e ejetar elétrons de níveis de energia atômicos mais internos. As vacâncias criadas são então preenchidas por elétrons de níveis subsequentes e, como consequência, é emitida radiação característica, na faixa de raios X, dos elementos excitados com intensidade proporcional à sua concentração na amostra. A análise de XRF pode ser resumida em três passos, sendo a excitação dos elementos que constituem a amostra, a dispersão dos raios X característicos produzidos por estes elementos, e a detecção desta radiação característica (NASCIMENTO FILHO, 1999).

### 2.2.0.1 Equação Fundamental

Para excitação monoenergética, como as obtidas por tubos de raios X com feixes primários monocromatizados, há uma relação simples entre a intensidade  $I$ , ou contagem por segundo, de uma linha característica e a concentração de um elemento na amostra. Considerando uma amostra homogênea, com espessura uniforme  $D$ , a taxa de contagem  $dI$  da linha  $K\alpha$  de um elemento de interesse, produzida em uma camada  $dx$  que se encontra a uma profundidade  $x$  na amostra, depende de um fator de geometria  $G$ , e do produto de três probabilidades (NASCIMENTO FILHO, 1999). O fator de geometria é uma constante de proporcionalidade que depende de características específicas do sistema como a geometria fonte-deteção e parâmetros do feixe

incidente, mas não do elemento de interesse. As probabilidades estão relacionadas à absorção do feixe primário e excitação pela amostra, à absorção e emissão de radiação característica, e por fim, à detecção da radiação emitida.

A probabilidade  $P1$  do feixe de raios X primário atingir e excitar a camada  $dx$ , a uma profundidade  $x$  na amostra, é dada pela equação

$$P1 = e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \text{sen } \theta_0} \quad (5)$$

na qual:  $\mu_0$  é o coeficiente de absorção de massa da matriz na energia dos fótons incidentes, com unidades de ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), que pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra;  $\rho_0$  é a densidade da matriz, em ( $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ); e  $\theta_0$  é o ângulo de incidência do feixe primário em relação à superfície da amostra.

Já a probabilidade  $P2$  dos fótons do feixe incidente sofrerem efeito fotoelétrico e produzirem vacâncias na estrutura eletrônica do elemento de interesse, contido na camada  $dx$ , e então produzir raios X característicos é expressa pela relação

$$dP2 = \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho \cdot dx \quad (6)$$

na qual:  $\tau$  é o coeficiente de absorção de massa fotoelétrico do elemento de interesse na energia de excitação, com unidades de ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ );  $w$  é o rendimento de fluorescência da camada K;  $j$  é a razão de salto da camada K para a L;  $f$  é a fração de fótons K emitidos como raios  $K\alpha$  característicos do elemento de interesse; e  $\rho$  é a "densidade", ou concentração em base de volume, do elemento de interesse contido na camada  $dx$ , com unidades de massa do analito por volume da camada  $dx$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Considerando que o efeito fotoelétrico pode produzir radiação característica e elétrons Auger, pode-se definir o rendimento de fluorescência como o número de fótons de raios X característicos emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada (NASCIMENTO FILHO, 1999). A razão de salto é a razão entre os dois valores do coeficiente de absorção fotoelétrico para uma mesma energia de ionização e, no caso da razão de salto para a camada K, indica a probabilidade da radiação incidente excitar todas as camadas em relação à probabilidade de excitar todas as camadas menos a camada K. Com isso, o termo  $\tau(1 - 1/j)$  representa o número de ionizações ocorridas na camada K. Como os parâmetros fundamentais, para um mesmo elemento,  $\tau$ ,  $w$ ,  $j$  e  $f$  dependem apenas da energia de excitação, podem ser

agrupados em um termo  $K$ , denominado de constante dos parâmetros fundamentais, expressa por:

$$K = \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \quad (7)$$

A Equação 6 pode então ser escrita como:

$$dP2 = K \rho dx \quad (8)$$

A probabilidade  $P3$  do fóton de energia característica  $K\alpha$  produzido na camada  $dx$  atravessar a espessura  $x$  da amostra sem ser absorvido e atingir o detector, produzindo assim um pulso eletrônico (contagem), é expressa pela equação:

$$P3 = e^{-\mu \cdot \rho \cdot x / \text{sen } \theta} \cdot \varepsilon \quad (9)$$

na qual:  $\mu$  é o coeficiente de absorção de massa da matriz na energia dos fótons de raios X característicos produzidos, em unidades de ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ );  $\varepsilon$  é a eficiência do detector na energia do fóton característico que gera o pulso; e  $\theta$  é o ângulo de emergência, ou seja, o ângulo entre a superfície da amostra e a direção do feixe emergente.

Portando, do fator de geometria e das probabilidades  $P1$ ,  $P2$  e  $P3$ , a taxa de contagem  $dI$  pode ser escrita como:

$$dI = G \cdot e^{-\mu_0 \rho_0 x / \text{sen } \theta_0} \cdot \tau w \left(1 - \frac{1}{j}\right) f \rho dx \cdot e^{-\mu \rho x / \text{sen } \theta} \varepsilon \quad (10)$$

Definindo-se o coeficiente de absorção de massa total por  $\chi = (\mu_0 / \text{sen } \theta_0 + \mu / \text{sen } \theta)$ , a Equação 10 pode ser escrita como:

$$dI = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot x} \cdot \rho \cdot dx \quad (11)$$

Ao integrar a Equação 11 sobre a espessura total  $D$  da amostra, rearranjando a equação em termos da sensibilidade elemental  $S = G\varepsilon K$  do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, da concentração superficial  $c$  do elemento de interesse na amostra, em unidades de massa do elemento por área de amostra ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), e do chamado fator de absorção  $A$  para o elemento de interesse, é obtida a intensidade fluorescente  $I$ , em unidades de contagens por segundo (cps), expressa pela relação (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = S \cdot c \cdot A \quad (12)$$

na qual a concentração superficial é dada em termos da concentração  $C$  (massa do analito por massa de amostra) do elemento de interesse na amostra pela relação:

$$c = C \cdot \rho_0 \cdot D \quad (13)$$

e o fator de absorção é:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad (14)$$

Considerando o limite em que as amostras são muito espessas, como no caso de placas de ligas metálicas,  $D \rightarrow \infty$  e com isso  $e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \rightarrow 0$ . Neste caso, o fator de absorção é:

$$A = \frac{1}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad (15)$$

Para o caso de amostras muito finas, como no caso da deposição de filmes sobre o porta-amostra,  $D \rightarrow 0$ , e neste limite:  $e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \rightarrow 1 - \chi \rho_0 D$ . Com isto, para o caso de amostras finas:

$$A = 1 \quad (16)$$

Analogamente ao desenvolvimento para a linha  $K\alpha$ , a Equação 12 é deduzida para as outras linhas de interesse (NASCIMENTO FILHO, 1999).

### 2.2.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

As análises baseadas em XRF podem ser divididas em análises de fluorescência de raios X por dispersão de onda, do inglês *Wave Dispersive X-ray Fluorescence* (WD-XRF), e de fluorescência de raios X por dispersão de energia, do inglês *Energy Dispersive X-ray Fluorescence* (ED-XRF). Até os anos de 1966, apenas a WD-XRF era utilizada, baseada na lei de Bragg da difração para a seleção de comprimento de onda característico, exigindo a sincronização das configurações do cristal difrator e do detector. Com o desenvolvimento de detectores semicondutores de Si(Li), capazes de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da utilização da técnica de ED-XRF, cuja metodologia e instrumentação são mais simples quando comparadas à dispersão de onda (NASCIMENTO FILHO, 1999).

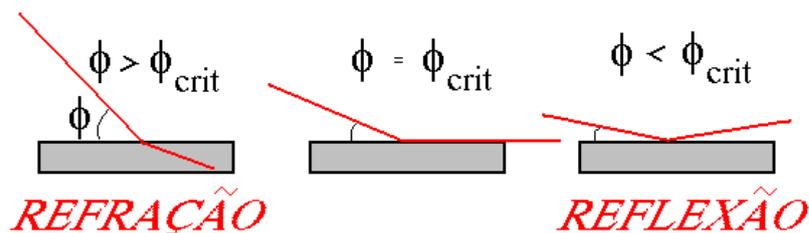
A descoberta da reflexão externa total, do inglês *Total External Reflection* (TER) para os raios X por Compton em 1922, levou à aplicação deste fenômeno nas técnicas de XRF em

1971, por Yoneda and Horiuchi, dando origem à TXRF, como uma variante mais sensível da ED-XRF (ALOV, 2011).

### 2.2.1.1 Reflexão Total

Para raios X, todo meio material é menos opticamente denso que no vácuo, e todo material é menos opticamente denso que o ar (ALOV, 2011). Isto significa que a reflexão total da radiação, descrita pelo limite de ângulo crítico na lei de Snell, é para raios X o inverso do que é a relação para radiação do espectro óptico, já que os coeficiente de refração para raios X são menores que 1. Desta forma, quando um feixe de raios X atinge uma superfície com ângulo de incidência  $\phi$  menor que o ângulo crítico  $\phi_c$ , ocorre a chamada TER, e os raios X são totalmente refletidos pela superfície, como esquematizado na Figura 3

**Figura 3 – Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.**



**Fonte: Retirado de NASCIMENTO FILHO (1999)**

De acordo com a teoria de Lorentz, o índice de refração é expresso por:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (17)$$

na qual delta e beta estão relacionados aos chamados fatores de forma do material para a energia dos raios X incidentes. Para o caso de reflexão total, o ângulo crítico é expresso por  $\phi_c \approx \sqrt{2\delta}$ , pois  $\beta = 0$ , e  $\delta$  é expresso por:

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \frac{Z}{A} \rho \quad (18)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $r_0$  é o raio clássico do elétron,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X incidente,  $Z$ ,  $A$  e  $\rho$  são, respectivamente, o número atômico e o peso atômico de um elemento que constitui o material e a densidade deste. Para um material de vários elementos,

são utilizados os  $Z$  e  $A$  efetivos, calculados como uma média harmônica dos valores de cada elemento específico com sua fração de massa. Com isto, o ângulo crítico de um feixe de raios X de energia  $E$ , é aproximadamente dado pela relação (ALOV, 2011):

$$\phi_c \approx \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho} \quad (19)$$

na qual  $E$  é expresso em keV. Para o caso de um feixe de radiação monocromático com energia de aproximadamente 17,5 keV, como por exemplo o feixe produzido por um tubo de raios X de Mo, que incide sobre um disco de quartzo, o ângulo crítico vale  $\phi = 0,10^\circ$ .

#### 2.2.1.2 Análise Quantitativa

Em geral, quantidades diminutas de amostra, como a deposição de filmes pela evaporação completa de  $\mu\text{L}$  de amostra, são depositadas sobre discos de um material refletor. Por isso, na TXRF, diferente das técnicas anteriores, efeitos de matriz podem ser desprezados. Com isto, levando em consideração a Equação 16, a equação básica para análise quantitativa da concentração  $C_i$  de um determinado elemento  $i$  na amostra, em termos da sua intensidade fluorescente  $I_i$ , é dada por (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I_i = S_i C_i \quad (20)$$

na qual:  $I_i$  representa a intensidade líquida (cps) da linha característica emitida, por exemplo a  $K\alpha$ ;  $C_i$  é a concentração, em unidades de (ppm ou  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) na solução pipetada no porta-amostra; e  $S_i$  é a sensibilidade elementar do sistema, em unidades de (cps/ppm).

É possível adicionar um padrão interno à amostra a ser analisada, que contém uma concentração conhecida. Este padrão pode então ser usado para quantizar o elemento de interesse  $i$ , após uma calibração prévia da sensibilidade elementar relativa entre os elementos e as suas intensidades líquidas, pela seguinte relação (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} s_i C_p \quad (21)$$

na qual  $s_i$  representa a sensibilidade elementar relativa do elemento de interesse  $i$  em relação ao elemento padrão  $p$ . Como a quantidade de padrão interno é conhecida, a Equação 21 mostra que em medidas de TXRF é possível se obter uma curva de calibração, de concentração ou de massa,

a partir de uma regressão linear de medidas das intensidades líquidas do elemento de interesse e de referência (padrão interno).

### 2.2.1.3 Limites de detecção

Em um espectro de pulsos de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe a amostra. Esta linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector, e também das próprias radiações características emitidas pelos elementos (NASCIMENTO FILHO, 1999). Esta linha contínua é denominada de fundo, ou *background*, e deve ser subtraída das contagens totais dos picos de fluorescência para que a intensidade do pico a ser analisada, denominada de contagem líquida, seja a penas a intensidade fluorescente dos elementos de interesse.

O limite de detecção  $DL$  e de quantificação  $QL$  de um espectrômetro para um elemento  $i$  é definido como a mínima quantidade do elemento que pode ser detectada e quantificada, respectivamente. Como desenvolvido por Currie (1968), o limite de detecção de um elemento de interesse  $i$ , para o caso de amostras finas com fator de absorção dado pela Equação 16, pode ser expresso por:

$$DL = \frac{3}{S_i} \sqrt{\frac{I_{BG}}{t}} \quad (22)$$

onde  $DL$  tem unidades de ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $I_{BG}$  é intensidade de *background* sob o pico de interesse, em (cps), e  $t$  é o tempo de aquisição de medida (s). Ao se considerar a definição de  $S_i$ , a sensibilidade elementar do elemento de interesse apresentada na Equação 20, é possível expressar o limite de detecção em termos da concentração  $C_i$  ou, neste caso, da massa  $M_i$  do analito  $i$  presente na amostra, e das contagens líquidas de *background*  $N_{BG}$ , e de fluorescência  $N_i$ , integradas no tempo  $t$ , pela relação:

$$DL = M_i \cdot \frac{3 \cdot \sqrt{N_{BG}}}{N_i} \quad (23)$$

na qual  $DL$  e  $M_i$  são expressos em unidades de massa, e  $N_{BG}$  e  $N_i$  são expressos em contagens.

Para o limite de quantificação do espectrômetro, Currie (1968) mostrou que, sob as devidas circunstâncias de medidas, este valor é aproximadamente 3 vezes o limite de detecção. Com isso, uma estimativa para o limite de quantificação pode ser expressa por:

$$QL \approx 3 \cdot DL \quad (24)$$

### 2.3 DETECÇÃO DE RAIOS X

Nas técnicas de ED-XRF, emprega-se um detector semicondutor de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Detectores do tipo Si(Li) e dos tipos SDD são capazes de separar linhas características próximas, com resoluções abaixo de 150 eV (STRELI *et al.*, 2004).

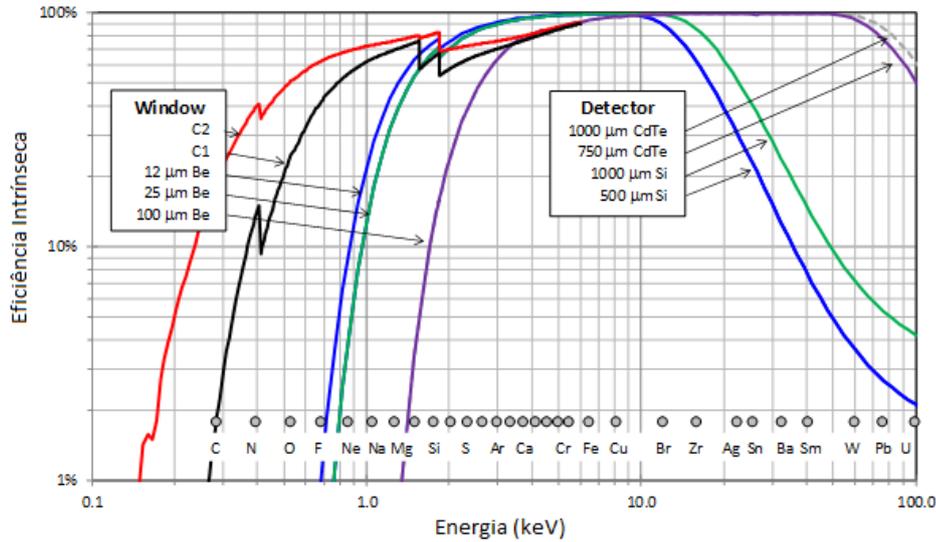
Para que haja a detecção dos raios X, o fóton que incide no detector pode sofrer as interações de radiação-matéria já mencionadas anteriormente, e ser absorvido pelo efeito fotoelétrico ou depositando sucessivas quantidades de energia pelo espalhamento Compton até ser absorvido. Quando absorvido, gera um pulso eletrônico proporcional à energia do fóton incidente, medindo a distribuição em energia da radiação. Para o silício (Si), o efeito fotoelétrico é predominante em energias abaixo de 30 keV, de forma que fótons incidentes com energias menores que esta tendem a ser absorvidos por efeito fotoelétrico em sua grande maioria, criando um pulso bem definido proporcional a sua energia e que pode ser representado por uma distribuição Gaussiana. Como há também a produção de radiação característica no detector que é emitida, principalmente de sua superfície, uma perda de energia é contabilizada por um pulso eletrônico equivalente, com energia de cerca de 1,8 keV menor que o pulso de energia completo do fóton incidente. Isto é calculado pela chamada função resposta do detector, que faz a representação deste balanço de energias (KNOLL, 2005).

A eficiência de um detector, ou eficiência intrínseca, pode ser definida como o número de sinais registrados em relação ao número de fótons incidentes no detector (TAUHATA *et al.*, 2014). Ela depende da energia do fóton incidente e das características do detector como material e dimensões. A Figura 4 mostra a dependência em energia das eficiências intrínsecas de diferentes detectores do tipo SDD, produzidas pela fabricante AMPTEK.

#### 2.3.0.1 Resolução

Quando um pulso é produzido no detector, o sinal eletrônico equivalente é registrado como um balanço em energia da energia depositada pelo fóton incidente. Considerando que este é um processo de Poisson, o desvio padrão  $\sigma$  da medida é dado por  $\sqrt{N}$ . Desconsiderando outras

**Figura 4 – Dependência em energia da eficiência intrínseca para diferentes tipos de detectores SDD, apresentados pela fabricante AMPTEK.**



**Fonte: Adaptado de AMPTEK.**

fontes de ruído na medida, o pulso terá uma distribuição Gaussiana na energia, ou seja, a função resposta do detector é uma função do tipo (KNOLL, 2005):

$$f(E) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(E-E_0)^2/2\sigma^2} \quad (25)$$

na qual  $E$  é a energia da distribuição,  $E_0$  é a energia do fóton incidente, ou o centro do pulso,  $A$  é a área sob o pico descrito pela curva  $f(x)$ , e  $\sigma$  é o desvio padrão. A resolução de um detector é representada pela Largura à Meia Altura, do inglês *Full Width at Half-Maximum* (FWHM), que como o próprio nome diz, representa a largura do pulso medida na metade de sua intensidade total, e está relacionada com o desvio padrão  $\sigma$  por:

$$FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma \approx 2,355\sigma \quad (26)$$

## 2.4 RADIOATIVIDADE

Radionuclídeos são núcleos instáveis que passam por processos de decaimento radioativo para atingir maior estabilidade. Neste tipo de fenômeno, o núcleo pode emitir partículas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e além de nêutrons, e caso o núcleo continue instável após o processo de decaimento, ele pode continuar a sofrer este processo até atingir uma forma estável. Estas emissões nucleares possuem energia cinética elevada em uma faixa de poucas centenas de elétron-Volts até milhões

de elétron-Volts (ALPEN, 1998).

#### 2.4.1 Lei do Decaimento Radioativo

A taxa de decréscimo do número de átomos de um radionuclídeo em determinada fonte radioativa, é dada pela equação (JOHNS; CUNNINGHAM, 1983):

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (27)$$

na qual  $N$  é o número de radionuclídeos e  $\lambda$  é a probabilidade de um átomo radioativo decair por unidade de tempo (ALPEN, 1998). O sinal negativo indica que os número de radionuclídeos na fonte está diminuindo. Integrando no tempo, o número de radionuclídeos  $N$  presentes na fonte após o tempo  $t$ , é dado por:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (28)$$

onde  $N_0$  é o número inicial de radionuclídeos presentes na fonte.

A quantidade no lado esquerdo da Equação 27 representa a taxa de decaimentos na fonte (decaimentos por segundo), e é então definida como a atividade  $A$  da fonte, dada por:

$$A = \lambda N \quad (29)$$

e representa o número de decaimentos por unidade de tempo da fonte radioativa. Analogamente à Equação 28:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (30)$$

A unidade de medida para atividade é o bequerel (Bq), que representa o número de decaimentos por segundo, e substitui a antiga unidade de medida currie (Ci), originalmente definida como o número de desintegrações por segundo de 1 g de  $^{226}\text{Ra}$  (ATTIX, 1986). A conversão entre estas unidades é dada pela relação:

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq} \quad (31)$$

A partir da Equação 28, é possível calcular o tempo  $\tau$  para que metade dos radionuclídeos tenham decaído, ou seja,  $N(\tau) = N_0/2$ , e assim,  $\tau$  é relacionado a  $\lambda$  por:

$$\tau = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (32)$$

Para o caso do radionuclídeo  $^{226}\text{Ra}$ , que decai por decaimento  $\alpha$ , o tempo de meia vida é de 1600 anos, enquanto que para o radionuclídeo  $^{228}\text{Ra}$ , este tempo é de aproximadamente 5,75 anos (IAEA, 2014).

#### 2.4.2 Cadeias de Decaimento

Se um radionuclídeo que sofre decaimento se transforma em outro radionuclídeo neste processo, o radionuclídeo decaído é denominado de pai e o produto de seu decaimento é denominado de filho (JOHNS; CUNNINGHAM, 1983).

Em uma fonte radioativa, os radionuclídeos sofrem decaimento e dão origem aos filhos. Caso os filhos também sejam radioativos, a atividade da fonte agora é uma mistura dos radionuclídeos pais e filhos, e pode ser expressa por (ALPEN, 1998):

$$A_f(t) = A_p(t_0) \frac{\lambda_f}{\lambda_f - \lambda_p} (e^{-\lambda_p t} - e^{-\lambda_f t}) + A_f(t_0) e^{-\lambda_f t} \quad (33)$$

onde o sub-índice  $p$  faz referência ao radionuclídeo pai,  $f$  ao filho, e  $t_0$  é o tempo inicial a partir do qual o tempo  $t$  é contado.

Nos casos em que a meia vida do pai é muito maior do que a meia vida do filho, ocorre o chamado equilíbrio secular, em que as atividades do pai e do filho são iguais à atividade inicial do pai. Isto é visto ao se considerar a atividade inicial do filho igual a zero, e em um tempo  $t_s$  suficiente a Equação 33 se resume a:

$$A_f(t) = A_p(t_0) \quad (34)$$

para  $t > t_s$ , sendo  $t_s$  o tempo necessário para se atingir o equilíbrio secular. Para o caso de  $^{226}\text{Ra}$ , este tempo é de pelo menos 26 dias para atingir o equilíbrio secular com seu filho  $^{222}\text{Rn}$  (ATTIX, 1986).

#### 2.4.3 Conversão em Massa

A partir da atividade de uma fonte radioativa, é possível determinar o número de radionuclídeos presentes nela pela Equação 29. Este número de radionuclídeos  $N$ , pode ser

expresso em termos da massa  $m$  total do elemento radioativo da fonte. Com isso, a massa total  $m$  do elemento radioativo presente na fonte de atividade  $A$  pode ser escrita como:

$$m = \frac{\tau}{\ln 2} \cdot A \cdot M \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \quad (35)$$

onde  $m$  é a massa total do elemento radioativo em (g),  $\tau$  é o tempo de meia vida do radionuclídeo ( $s^{-1}$ ),  $A$  é a atividade da fonte (Bq),  $M$  é a massa atômica do radionuclídeo em unidades de massa atômica (u), e  $1,66 \cdot 10^{-24}$  é o fator de conversão de unidades de massa atômica para gramas (g). Para o  $^{226}\text{Ra}$ , a massa atômica é igual a 226,025 402 u, e para o  $^{228}\text{Ra}$  é de 228,031 064 u (NIST, 2009). Portanto, a massa equivalente a 1 Bq de  $^{226}\text{Ra}$  é de aproximadamente 27,3 pg, enquanto que o  $^{228}\text{Ra}$  possui 0,99 pg/Bq.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

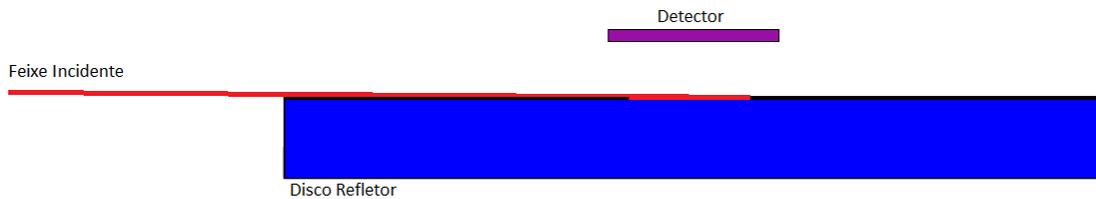
A técnica de detecção proposta neste trabalho é baseada na detecção do sinal de fluorescência da linha Ra  $L\alpha_1$  (12,3 keV) pela ionização da camada  $L_{III}$  (15,4 keV) de átomos de Ra por um feixe de raios X com energia de 17,5 keV (Mo  $K\alpha$ ) produzido por um tubo de raios X de Mo. Para se estudar a técnica, um sistema com propagação, espalhamento e detecção de raios X foi modelado e simulado através do *software* de simulação numérica MCNP, utilizando-se parâmetros típicos de sistemas de espectroscopia por TXRF. Parâmetros de amostras certificadas de  $^{226}\text{Ra}$  foram utilizados para modelar amostras e simular espectros de fluorescência de raios X equivalentes. Os dados foram processados por códigos próprios nos *softwares* de cálculo numérico GNU Octave e MATLAB para a produção dos resultados, que foram analisados de acordo com dados e normas encontrados na literatura.

#### 3.1 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

A modelagem do sistema e as simulações numéricas foram desenvolvidas utilizando a versão 6.2 do *software* MCNP. O código é escrito em um arquivo de entrada que contém uma estrutura geral dividida em três blocos principais, sendo os dois primeiros para a definição da geometria e domínio do sistema, e o último para a definição dos parâmetros físicos de simulação (WERNER, 2017). Cada linha dos blocos representa uma entrada, e cada entrada é dada por um *card*, que representa um comando do código.

O sistema modelado, esquematizado na Figura 5, consiste de um feixe monocromático de fótons, com seção reta de  $8 \times 0,1 \text{ mm}^2$  e 17,5 keV de energia, incidindo com ângulo rasante em um disco de quartzo de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, que representa um porta-amostra. A energia e a monocromaticidade do feixe foram escolhidas para representar o equivalente a um tubo de Mo equipado com cristal monocromador. A inclinação de incidência do feixe é de  $0,087^\circ$ , inferior ao ângulo limite para o quartzo que é  $0,10^\circ$ . Para a detecção de radiação, um detector tipo SDD foi modelado por um disco de  $30 \text{ mm}^2$  de área de face e 0,5 mm de espessura, com a face voltada para o porta-amostra e 2 mm acima deste. Para completar o sistema, cilindros com 4 mm de diâmetro e espessuras variando de  $0,86 \mu\text{m}$  a  $8,4 \mu\text{m}$ , alocados sobre a face superior do disco de quartzo, foram usados para representar amostras como filmes finos, contendo sempre 2,0 ng de Ga como padrão interno e diferentes quantidades de Ra.

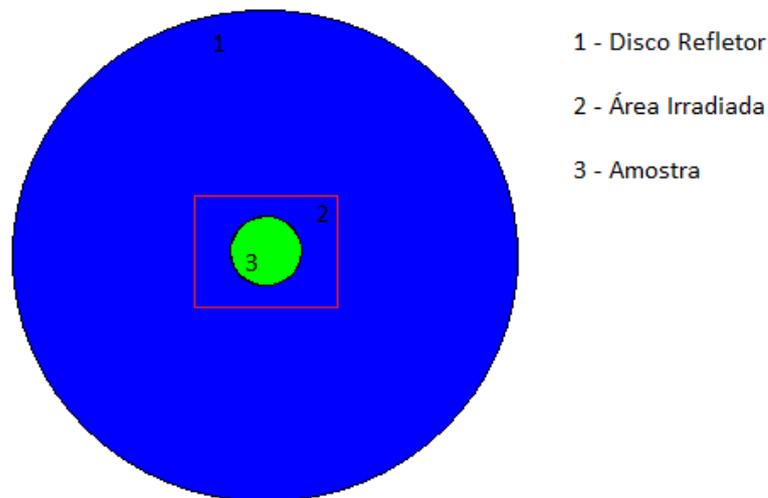
**Figura 5 – Esquema da geometria modelada.**



**Fonte: Autoria própria.**

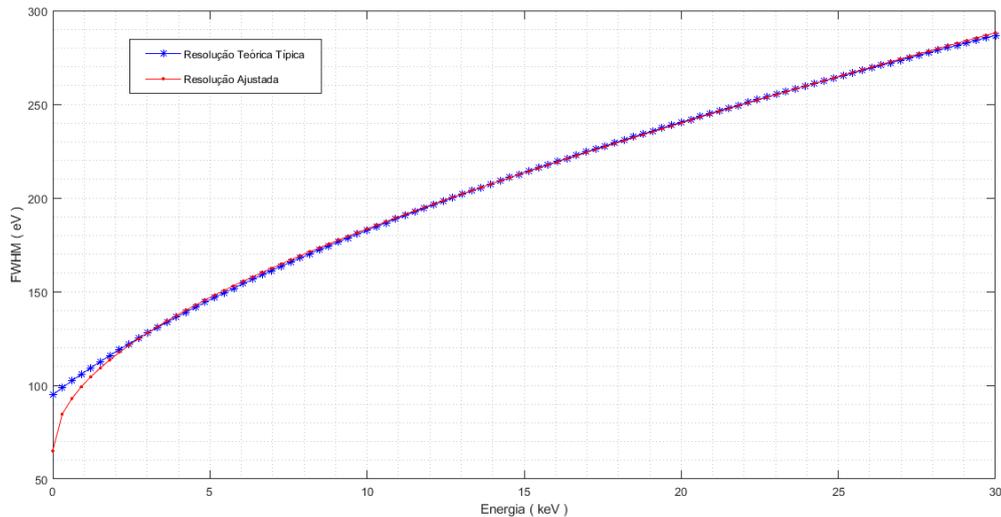
A amostra não aparece no esquema da Figura 5 devido às diferenças de dimensão entre os componentes do sistema. A Figura 6 representa um esquema da face superior do porta-amostra (disco refletor), ilustrado pelo círculo azul indicado com o índice 1, na qual aparece a região irradiada, ilustrada pelo retângulo vermelho com índice 2, e a região de deposição da amostra, indicada pelo círculo verde central de índice 3.

**Figura 6 – Esquema da região irradiada na face superior do porta-amostra com região de deposição da amostra.**



**Fonte: Autoria própria.**

Para a resposta do detector, foram utilizados os *cards* F8, que é um tipo de contagem do MCNP que representa o balanço de energia no detector devido aos fótons incidentes, e GEB, que simula a resolução em energia das contagens, como mostra a Figura 7. A curva em azul representa a resolução teórica típica de um detector, enquanto que a curva em vermelho representa a resolução ajustada para as simulações no MCNP, com resolução de 198 eV no pico Ra  $L\alpha_1$  (12,3 keV).

**Figura 7 – Resolução ajustada.**

**Fonte: Autoria própria.**

Cada célula, formada por um dos objetos mencionados anteriormente e que representa um elemento do sistema, foi preenchida com um material, calculando-se a fração de massa de cada elemento que o compõe e definindo-se a seção de choque correspondente para cada elemento, como a EPRDATA14 (*Electron-Photon-Relaxation DATA*) que foi escolhida para o Ra. Foram considerados os efeitos de espalhamento pelo ar pela adição deste material fora das células. Métodos de redução de variância próprios do MCNP, como o método *geometry splitting*, definidos juntamente com a estrutura do sistema, foram utilizados. O total de histórias geradas foi de  $5 \cdot 10^9$ ,  $6 \cdot 10^9$  e  $10^{10}$ , dependendo da amostra modelada e da análise dos testes estatísticos realizados pelo próprio MCNP para cada simulação, sendo que os cálculos foram feitos para um total de  $10^{10}$  fótons no feixe incidente. As simulações foram realizadas em um computador equipado com processador Intel® Core™ i7-8700 CPU @ 3.20 GHz  $\times$  12, de propriedade do laboratório do Grupo de Imagem e Espectroscopia de raios X (GIERX) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Os tempos de simulação variaram de 7 à 15 horas.

### 3.2 PARÂMETROS

As frações de massa das amostras foram calculadas utilizando parâmetros do padrão de referência SRM 4967A, uma solução padrão de cloreto de rádio ( $\text{RaCl}_2$ ), com atividade certificada de  $^{226}\text{Ra}$  igual a  $(2482 \pm 30)$  Bq/g (NIST, 2013). Este padrão é composto de uma amostra de 5 ml contendo, além da quantidade de Ra certificada,  $80 \mu\text{g}$  de cloreto de bário

(BaCl<sub>2</sub>), por grama de solução, e 1,0 mol/L de ácido clorídrico (HCl).

Para representar um sistema típico de espectroscopia por TXRF, considerou-se o equivalente a preparação de 10 μL de uma amostra contendo a solução padrão de Ra com a adição de um padrão interno de 200 ppb de Ga. Considerou-se também que, após a deposição desses 10 μL sobre o porta-amostra, e o processo de evaporação, a amostra seria composta de um filme fino contendo GaCl<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub> e RaCl<sub>2</sub>. Para este caso, as massas residuais dos elementos presentes na amostra foram calculadas como sendo  $6,90 \times 10^{-10}$  g de Ra,  $2,00 \times 10^{-9}$  g de Ga,  $5,37 \times 10^{-7}$  g de bário (Ba) e  $2,80 \times 10^{-7}$  g de cloro (Cl). Estes parâmetros representam uma configuração de amostra.

Definindo a massa de Ra calculada nesta configuração,  $6,90 \times 10^{-10}$  g, como sendo a massa unitária  $1x$ , foram calculados os parâmetros equivalentes para outras cinco configurações, cada uma com massa de Ra igual aos múltiplos  $0,5x$ ,  $2x$ ,  $3x$ ,  $4x$  e  $5x$ , porém com a massa fixa de 2,00 ng de Ga como padrão interno. Estas seis configurações foram utilizadas para a construção de uma reta de calibração. Foi calculada também uma configuração para uma amostra contendo apenas Ga, como padrão interno, e massa residual de  $1,01 \times 10^{-10}$  g de Ra, representando uma massa arbitrária para um caso de recuperação de massa.

### 3.3 MEDIDA EXPERIMENTAL

Uma medida experimental real de TXRF, para uma amostra de água ultrapura com padrão interno de Ga, foi realizada no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina (UEL), com o uso do espectrômetro de TXRF S2 PICOFOX™, fabricado por Bruker Corporation, na sua versão "*High Efficiency*". O espectrômetro é equipado com tubo de raios X de microfoco com anodo de Mo, monocromador multicamadas e detector tipo SDD com 30 mm<sup>2</sup> de área e resolução < 160 eV (Mn Kα) a 10 kcps. O feixe de radiação, devido ao anodo de molibdênio e ao monocromador, tem energia de 17,5 keV e seção reta retangular de  $8 \times 1$  mm<sup>2</sup>.

Uma solução de água ultrapura foi preparada com 200 ppb de Ga e 10 μL desta solução foram pipetados sobre um disco de quartzo (porta-amostra), de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, e levados a uma estufa com 70 °C durante 6 min. O disco de quartzo com filme depositado após a secagem da amostra, foi então inserido no espectrômetro que realiza a medida automaticamente. O tempo de aquisição foi de 1000 s.

### 3.4 TRATAMENTO DE DADOS

Os dados das simulações no MCNP são compilados em um arquivo de saída. Dentre as informações disponíveis está uma tabela contendo os dados do tipo de contagem F8. São extraídos desta tabela os canais de separação de energia, definidos no código de entrada, as contagens por canal, e o erro relativo de cada contagem. Estes dados foram processados em códigos próprios, escritos e compilados nos *softwares* de cálculo numérico GNU Octave e MATLAB, nos quais também foram calculados os parâmetros de simulação. O mesmo foi feito para o espectro experimental, cujos dados foram exportados em arquivo de texto contendo duas colunas, a primeira com os canais de energia e a segunda com as respectivas contagens.

Foram construídos os gráficos dos espectros simulados e do experimental, obtidas as razões de contagem líquida dos picos do padrão interno Ga  $K\alpha$  e Ga  $K\beta$  para as simulações de amostras padrão e para o experimento, obtidas as razões do pico de interesse, Ra  $L\alpha_1$ , em relação ao padrão Ga  $K\alpha$  para as simulações e foi construída a curva de calibração das primeiras seis configurações de massa, que modelaram as amostras padrão (ver seção 3.2), com recuperação de massa da configuração extra para a amostra arbitrária. Foi feita a propagação de erros para os cálculos realizados. Por fim, foram calculados os limites de detecção (Limite de Detecção, do inglês *Detection Limit (DL)*) e quantificação (Limite de Quantificação, do inglês *Quantification Limit (QL)*) da técnica proposta através das Equações (23) e (24) para comparação com a literatura e análise de viabilidade da técnica.

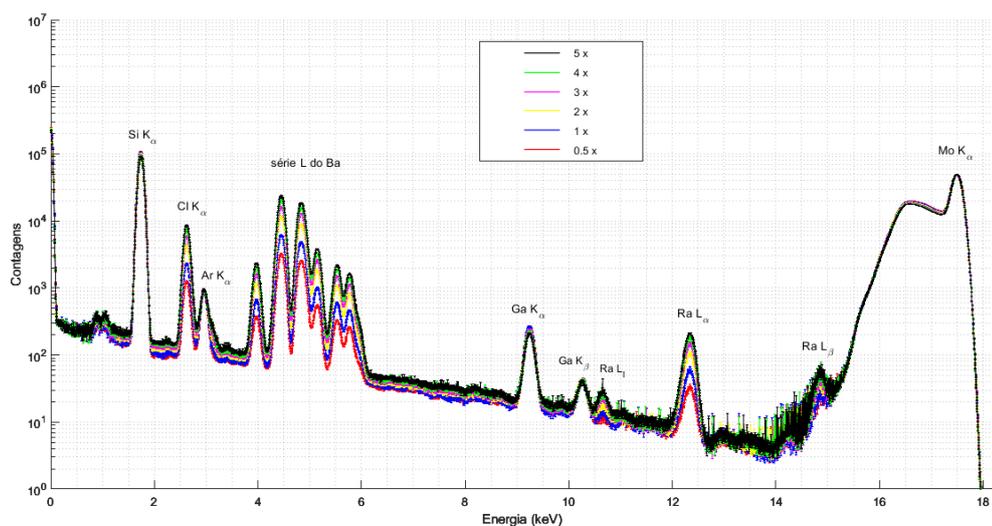
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema modelado foi analisado de acordo com os espectros gerados pelas simulações quanto à reprodução de espectros típicos de TXRF. As semelhanças e diferenças foram discutidas. Foi construída uma curva de calibração baseada nas simulações com solução padrão, e foi calculada a recuperação de massa para uma amostra, diferente da padrão. A capacidade de determinação de Ra por TXRF foi verificada ao se calcular os limites de detecção e quantificação equivalentes, e uma nova técnica foi proposta para a detecção de Ra em amostras aquosas, baseada em sistemas de TXRF equipados com tubos de raios X aliados à evaporação como método de pré-tratamento.

### 4.1 ESPECTROS

Os espectros resultantes das simulações baseadas na solução padrão de  $^{226}\text{Ra}$ , SRM 4967A, são mostrados na Figura 8. Cada curva corresponde a uma das seis configurações estabelecidas pelas massas de Ra  $0,5x$ ,  $1x$ ,  $2x$ ,  $3x$ ,  $4x$  e  $5x$ . O eixo das ordenadas representa a contagem de fótons no detector, em escala logarítmica, e a faixa de energia dos fótons é representada no eixo das abscissas.

**Figura 8 – Espectros resultantes das simulações com parâmetros de amostras padrão.**



Fonte: Adaptado de Hermógenes *et al.* (2021).

Nas faixas de maior energia do espectro, encontra-se o pico Rayleigh em torno de

17,5 keV, linha de fluorescência Mo  $K\alpha$ , advindo da energia do feixe incidente que seria produzido por um tubo de raios X com anodo de Mo e cristal monocromador. Ao lado do pico Rayleigh aparecem as contagens equivalentes ao espalhamento Compton do feixe incidente

Um pico bem definido em 12,3 keV corresponde à linha Ra  $L\alpha_1$ . Outros dois picos de fluorescência do Ra aparecem, com menor intensidade e maior erro, em 10,6 keV e 14,8 keV, correspondendo às linhas Ra  $L_l$  e Ra  $L\beta_2$ , respectivamente. Também estão presentes picos de fluorescência de: Ga, em 9,25 keV (Ga  $K\alpha$ ), e em 10,3 keV (Ga  $K\beta$ ); Ba, com suas linhas L desde 3,95 keV (Ba  $L_l$ ), até 5,82 keV (Ba  $L\gamma_3$ ); argônio (Ar), com sua linha Ar  $K\alpha$  em 2,96 keV; Cl, em 2,62 keV (Cl  $K\alpha$ ); e Si, em 1,74 keV (Si  $K\alpha$ ). Picos menores em torno de 1 keV, entre Si  $K\alpha$  e Cl  $K\alpha$ , e entre Ar  $K\alpha$  e Ba  $L_l$ , não foram identificados devido ao grande erro nas contagens e ao deslocamento destes picos em relação às linhas tabeladas, podendo ser consequência da soma de várias linhas de energia de menor intensidade, ou ainda, do deslocamento em energia de linhas de fluorescência fornecidas no arquivo da seção de choque escolhida dentro do MCNP. De forma geral, as simulações reproduzem com boa aproximação as linhas de energia tabeladas para cada elemento em Thompson e Vaughan (2001), com deslocamento máximo de 0,5 % em picos como o Ba  $L_l$  e linhas que reproduzem exatamente o valor tabelado, a exemplo das linhas Ra  $L\alpha_1$ , Si  $K\alpha$  e o máximo do pico Ga  $K\alpha$ , que coincide com a energia Ga  $K\alpha_1$  (9,25 keV) tabelada.

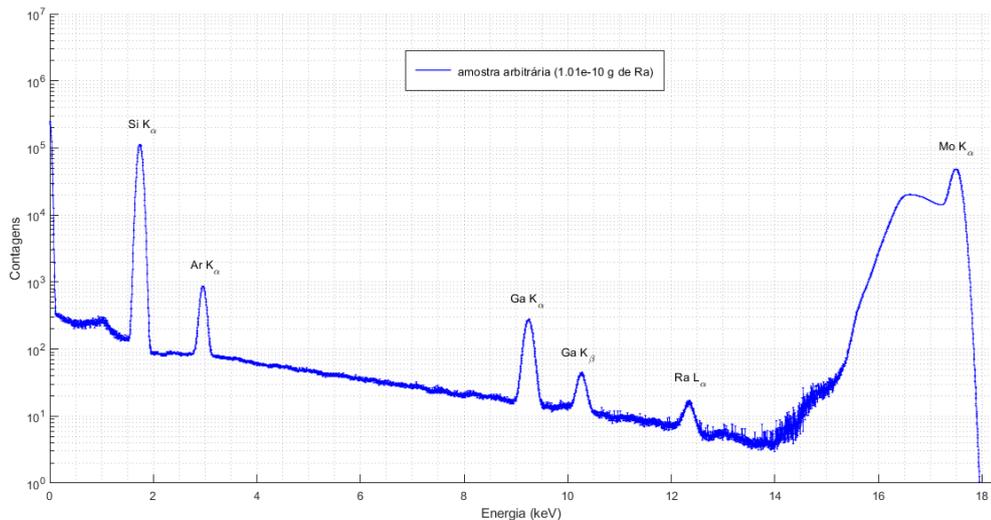
Os picos de fluorescência de Ra, Ba, Cl e Ga têm origem do efeito fotoelétrico nas amostras modeladas. Os três primeiros apresentam picos com grande variação de intensidade entre as curvas, o que corresponde à variação de massa destes elementos para cada configuração. Apesar da fluorescência do Ga também ter origem na amostra, as intensidades dos picos não apresentam a mesma variação entre as curvas observada nos outros três elementos. Isto acontece pois a massa de Ga presente nas amostras foi fixada em 9,0 ng, independentemente da configuração simulada. O pico de fluorescência do Si é consequência da presença deste elemento no porta-amostra e detector modelados. O efeito fotoelétrico no ar, presente entre os objetos do sistema simulado, dá origem ao pico de Ar. Como no caso do Ga, não há grande variação de intensidade dos picos de Si e Ar, pois as massas destes elementos não variam entre as simulações já que a configuração do sistema TXRF modelado não muda, diferente das configurações das amostras.

Ainda que não tão acentuadas quanto nos casos do Ra, Ba e Cl, os demais picos de fluorescência, os picos Rayleigh e Compton, e o próprio fundo do espectro apresentam variações de intensidade entre as curvas de cada configuração. Isto se deve à mudança de massa das

amostras e de seus elementos, o que leva a variação das probabilidades dos fenômenos de interação radiação-matéria. Com o aumento das massas dos elementos da amostra, a parcela de interações fotoelétricas com estes elementos fica maior e, conseqüentemente, para o mesmo número de fótons do feixe incidente, diminui a parcela de radiação espalhada e de interação fotoelétrica com elementos de massa fixa.

A Figura 9 mostra o espectro resultante da simulação feita para o caso utilizado como recuperação de uma massa arbitrária. Não aparecem picos de fluorescência de Ba e Cl, presentes na Figura 8, pois a amostra não contém estes elementos. Como a massa de Ra para este caso é menor quando comparada aos casos anteriores, não é mais possível identificar os picos Ra  $L_1$  e Ra  $L\beta_2$ . A intensidade do pico Ra  $L\alpha_1$  também é menor, porém ainda é possível identificá-lo com nitidez.

**Figura 9 – Espectro resultante da simulação para o caso que representa uma amostra com massa de Ra arbitrária.**

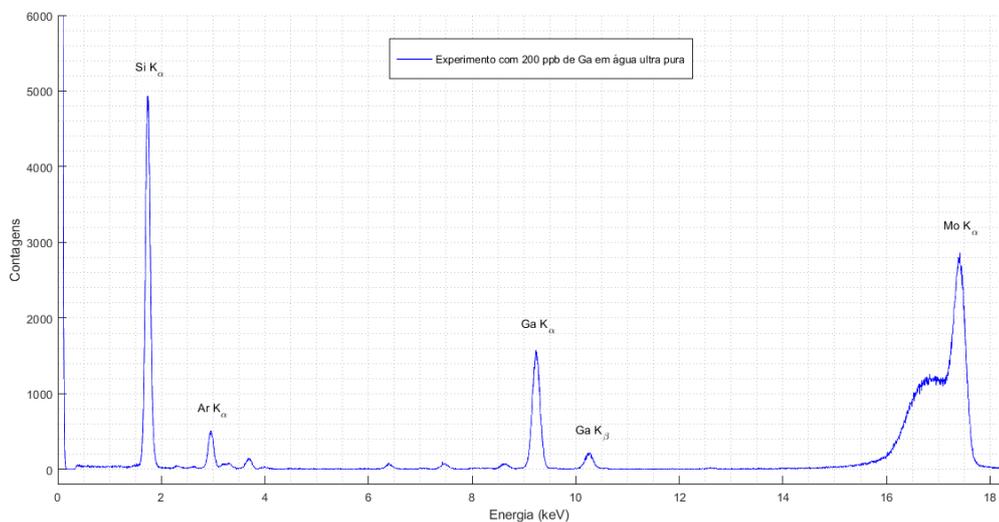


**Fonte: Autoria própria**

Uma comparação qualitativa dos espectros simulados pode ser feita com o espectro obtido por Cherkashina *et al.* (2014), presente no Anexo A, em que 10  $\mu\text{L}$  de uma amostra de água subterrânea, com 200 ppb de Ga como padrão interno, foram submetidos à medida por TXRF. A parte mais energética do espectro apresenta os picos Rayleigh e Compton com formato semelhante aos apresentados pelos espectros aqui simulados. Também estão presentes os picos de Ga, Ba e Ar. A faixa de energia do pico de Si não é mostrada. A razão de contagens do pico Rayleigh em relação ao pico Ga  $K\alpha$  parece ser cerca de 10 vezes maior para os espectros simulados. Outra comparação qualitativa dos espectros simulados pode ser feita com o espectro

experimental obtido pela medida de uma amostra contendo água ultra pura por TXRF, também com tempo de aquisição de 1000 s e 10  $\mu\text{L}$  de amostra contendo 200 ppb de Ga como padrão interno, como mostra a Figura 10. Além das contagens de Rayleigh e Compton ao final do espectro, e das linhas de fluorescência do Ga e Ar, aparece o pico de Si, também presente nas simulações. Os picos menores são consequência de contaminantes na amostra, como o zinco (Zn) ( $\approx 8,6$  keV), níquel (Ni) ( $\approx 7,47$  keV), ferro (Fe) ( $\approx 6,4$  keV), cálcio (Ca) ( $\approx 3,69$  keV), entre outros, porém não foram indicados no gráfico pois não possuem relevância para a comparação com os espectros simulados.

**Figura 10 – Espectro experimental resultante de 1000 s de medida, por TXRF, de 10  $\mu\text{L}$  de uma amostra de água ultra pura contendo 200 ppb de Ga como padrão interno.**



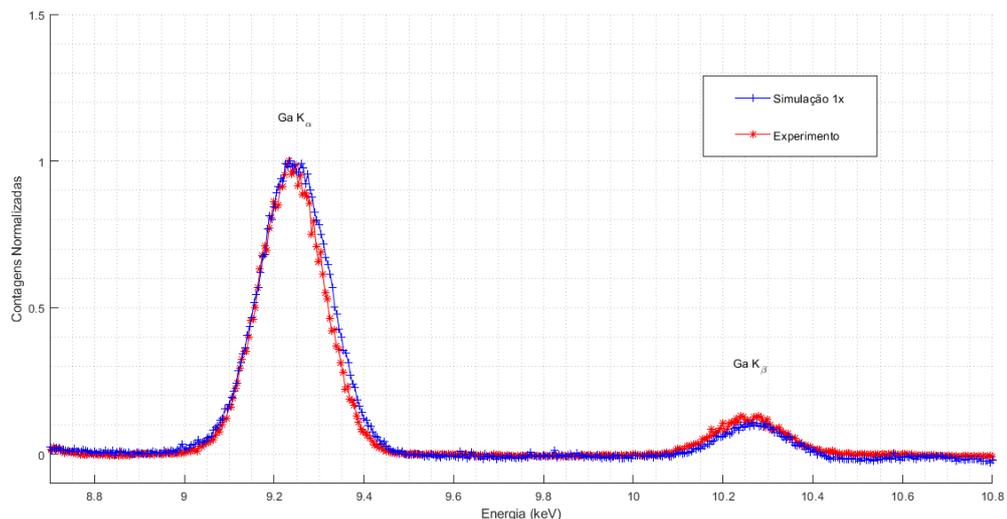
**Fonte: Autoria própria**

A diferença de razão de intensidades entre os picos de espalhamento e fluorescência, bem como do formato das contagens de espalhamento Compton, tem origem na diferença de matriz analisada, já que as seções de choque para cada amostra devem ser diferentes. Mas estes efeitos também podem ter origem na falta de conhecimento de todos os parâmetros que compõe uma amostra a ser simulada, como a densidade real do filme depositado ou sua distribuição espacial, a exemplo da imagem de microscópio da deposição de um filme sobre o porta-amostra também apresentada por Cherkashina *et al.*. Esta imagem pode ser vista no Anexo B. A diferença da razão de contagens do pico de Si para os outros picos de fluorescência entre os espectros simulados e o experimento, além dos motivos já apresentados, pode ter contribuição da diferença na resolução ajustada para baixas energias, como mostra a Figura 7. Apesar disso, as razões entre os picos de espalhamento e da fluorescência do Si parece ser mais próxima entre as simulações e

o experimento, o que sugere que a modelagem do sistema TXRF, sem contar as amostras, é uma boa aproximação de um sistema típico como o usado no experimento.

Contudo, as diferenças citadas diminuem quando se observam as regiões próximas de cada pico. Isto pode ser observado ao se comparar os picos de Ga aqui simulados, tanto com os do espectro de Cherkashina *et al.*, quanto com o espectro experimental da Figura 10. Em todos os casos, Ga é utilizado como padrão interno e a massa deste elemento que gera os picos é a mesma. Visualmente, a proporção entre os dois picos parece ser próxima em comparação ao espectro de Cherkashina *et al.*. Uma análise mais detalhada pôde ser feita em relação ao experimento. A Figura 11 mostra a sobreposição do espectro simulado para a configuração 1x com o espectro do experimento da Figura 10, na região dos picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  do Ga. As contagens de cada espectro foram normalizadas pelo máximo da contagem líquida de seu respectivo pico Ga  $K\alpha$ . Apesar de ser possível perceber uma pequena diferença entre as curvas, que deve ser consequência de uma diferença na resolução ajustada simulada para a resolução do detector real, a curva simulada se aproxima da curva experimental.

**Figura 11 – Sobreposição dos espectros experimental, da Figura 10, e simulado para a configuração 1x, na região dos picos do padrão interno (Ga) e normalizados pelo máximo da contagem líquida do pico Ga  $K\alpha$ .**

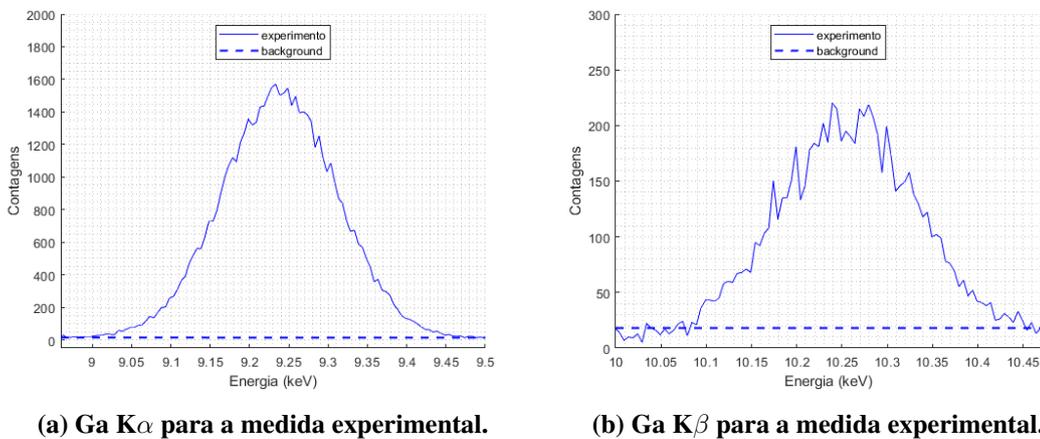


**Fonte: Autoria própria**

Como no caso de simulações de TXRF o MCNP deve ser utilizado para uma análise quantitativa da relação de picos líquidos simulados (COSTA *et al.*, 2011), uma comparação quantitativa do sistema TXRF simulado com o experimento foi realizada comparando-se a razão das contagens líquidas dos picos de Ga da Figura 11. Os picos correspondentes ao experimento, com seus respectivos *backgrounds*, são mostrados na Figura 12. Para o caso das simulações, a

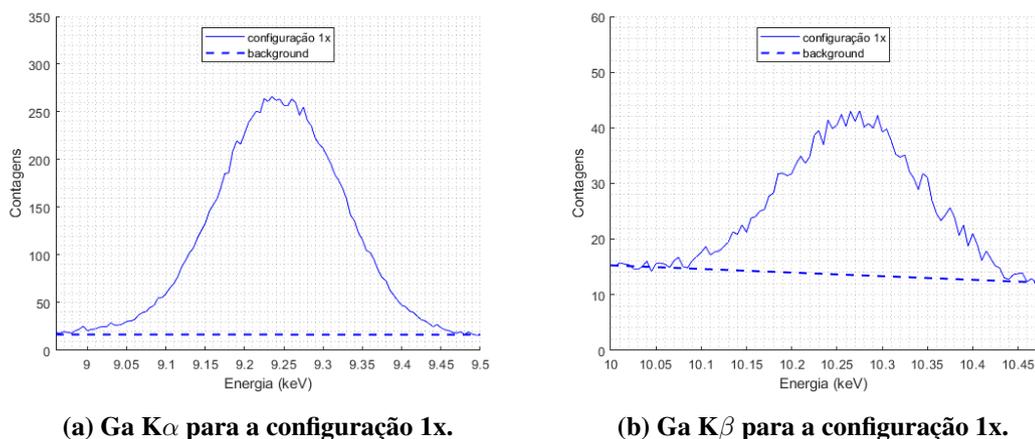
Figura 13 ilustra os picos simulados para o caso da configuração 1x. Novamente, é possível notar a diferença de sinal para *background* dos picos entre a simulação e o experimento, porém, ao se tratarem as contagens líquidas, as simulações se aproximam do experimento. Isto pode ser visto na Figura 14, na qual são apresentadas as contagens líquidas dos picos de Ga normalizadas pela contagem líquida total do pico Ga  $K\alpha$  de cada caso. A diferença nos picos, como já mencionado, deve ser consequência de uma diferença na resolução simulada em relação à resolução real do detector.

**Figura 12 – Região dos picos de Ga, com *background*, para a medida experimental de uma amostra de água ultra pura com padrão interno de 200 ppb de Ga, e com tempo de aquisição de 1000 s.**



Fonte: Autoria própria

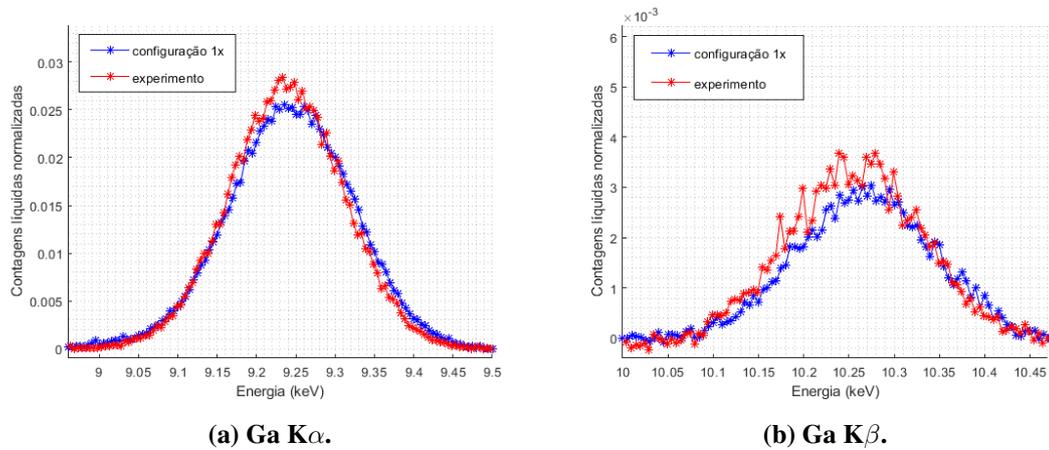
**Figura 13 – Região dos picos de Ga, com *background*, da simulação para a configuração 1x.**



Fonte: Autoria própria

Para a medida experimental, a razão nas contagens líquidas do pico Ga  $K\alpha$  pelas contagens líquidas do pico Ga  $K\beta$  foi igual a 8,13. No caso das simulações, foi calculada a média aritmética desta razão para os espectros de amostras padrão da Figura 8. O resultado obtido

**Figura 14 – Contagens líquidas dos picos de Ga, normalizadas pela contagem líquida total do respectivo pico de referência Ga  $K\alpha$ , obtidos da medida experimental de água ultra-pura com 200 ppb de Ga como padrão interno e da simulação da configuração 1x.**



**Fonte: Autoria própria**

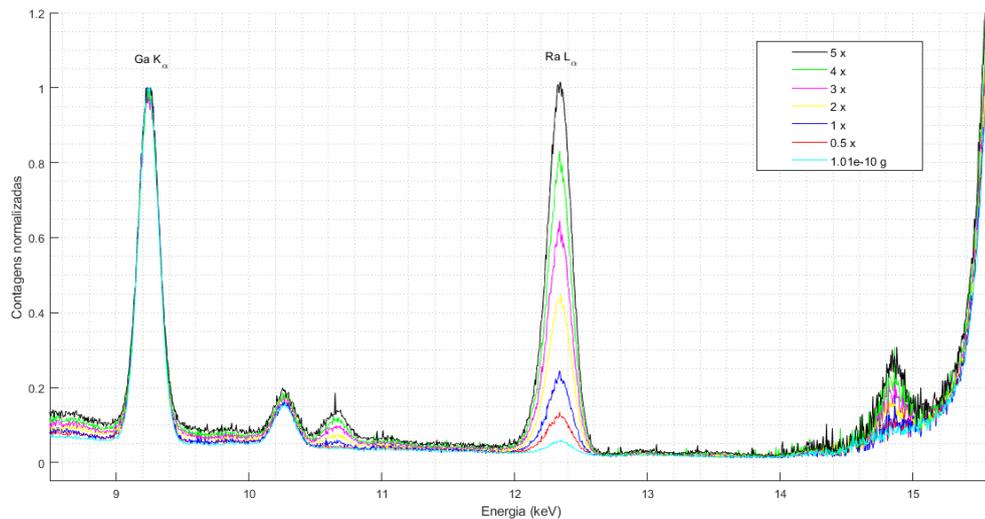
foi uma razão de 8,57 entre os picos líquidos  $K\alpha$  e  $K\beta$  de Ga simulados, o que representa um erro relativo de aproximadamente 5,4% em relação ao experimento. Isto mostra que a seção de choque escolhida para o padrão interno estava correta, já que as simulações reproduziram com boa aproximação o elemento comum a elas e ao experimento. Este resultado sugere também que o sistema de TXRF modelado e simulado no MCNP é compatível não apenas qualitativamente com um sistema TXRF real, mas também quantitativamente quando se analisa as contagens líquidas de picos de fluorescência em regiões próximas no espectro, como é o caso da análise dos picos Ra  $L\alpha_1$  e Ga  $K\alpha$  desenvolvida neste trabalho.

Portanto, apesar da falta de informações, o sistema modelado e simulado no *software* MCNP foi capaz de produzir padrões típicos de espectros gerados por sistemas de TXRF, concordando com dados reportados na literatura e dados experimentais, o que sugere que poderia ser usado para se estudar outros tipos de matrizes e amostras, diferentes características de componentes de sistemas TXRF, como tubos de raios X com diferentes anodos, janelas, filtros, detectores e porta-amostras, ou ainda, outros sistemas envolvendo raios X. O sistema aqui modelado foi utilizado em outro trabalho, com adaptações quanto à redução de variância e diferentes matrizes, para se estudar a detecção de nano-partículas de ouro por TXRF com aplicação em células cancerígenas (ZAMBIANCHI *et al.*, 2022).

## 4.2 CALIBRAÇÃO

A Figura 15 mostra uma ampliação dos espectros da Figura 8 e da Figura 9, na região que contém os picos de Ra e Ga, em escala linear. Os espectros foram normalizados pelos seus respectivos picos de referência (Ga  $K\alpha$ ).

**Figura 15 – Espectro normalizado pelo pico de padrão interno, Ga  $K\alpha$ , com ampliação da região que contém os picos de interesse, Ra  $L\alpha_1$ , e do próprio padrão interno.**



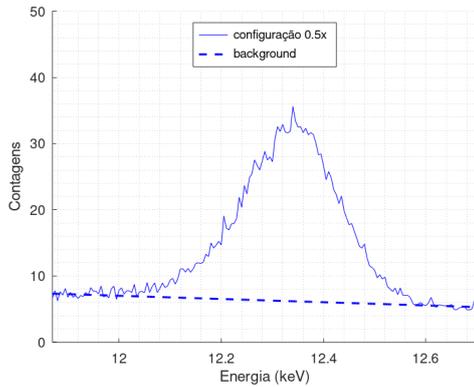
**Fonte: Adaptado de Hermógenes *et al.* (2021).**

É possível observar que a intensidade do pico de interesse de Ra (Ra  $L\alpha_1$ ) tem grande variação, de acordo com a massa do elemento presente na amostra simulada em cada caso. Também há pequena variação das bases dos picos devido à diferença entre os respectivos *backgrounds*. Mesmo com massa fixa de 9,00 ng para todas as simulações, o pico de referência de Ga apresenta variação no *background* entre as curvas. Para analisar a possibilidade de construção de curvas de calibração a partir da solução padrão SRM 4967A, foi verificado se o comportamento das contagens relativas é linear, apesar das variações observadas entre os espectros de cada caso.

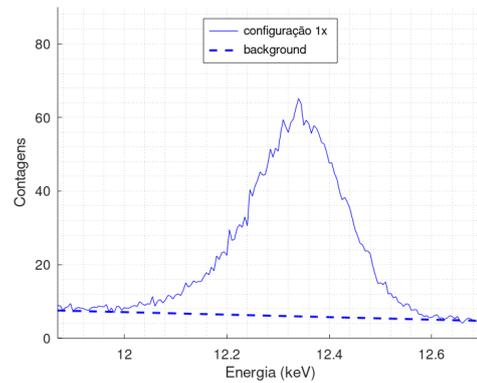
A Figura 16 mostra a região em torno do pico de interesse, Ra  $L\alpha_1$ , para os casos das configurações baseadas na solução padrão equivalentes às curvas mostradas na Figura 8. Para as mesmas configurações, a região do pico de referência, Ga  $K\alpha$ , é mostrada na Figura 17. As linhas sólidas indicam a contagem total e as linhas tracejadas indicam o *background* para cada pico, que foi definido através de um ajuste linear, considerando que neste caso não há interferência espectral, entre dois pontos próximos à base e nos extremos de cada pico de forma que o ajuste

acompanhasse o fundo. Para a configuração de uma amostra arbitrária, com  $1,01 \times 10^{-10}$  g de Ra, referente à curva da Figura 9, o pico Ra  $L\alpha_1$  é mostrado na Figura 18(a), e o pico Ga  $K\alpha$  é mostrado na Figura 18(b).

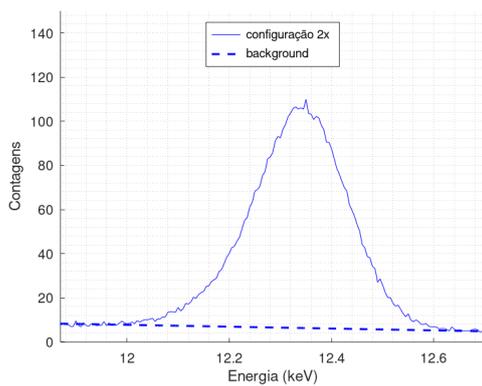
**Figura 16 – Região do pico Ra  $L\alpha_1$  com *background* para as configurações baseadas na solução padrão SRM 4967A.**



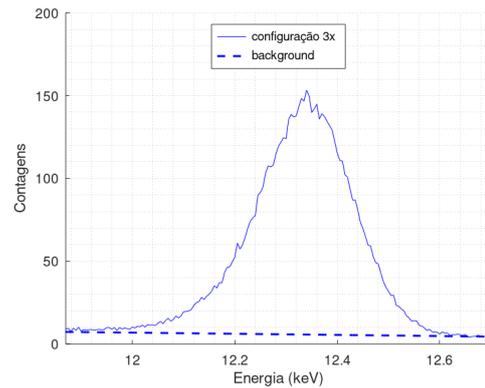
**(a) Ra  $L\alpha_1$  para a configuração 0,5x.**



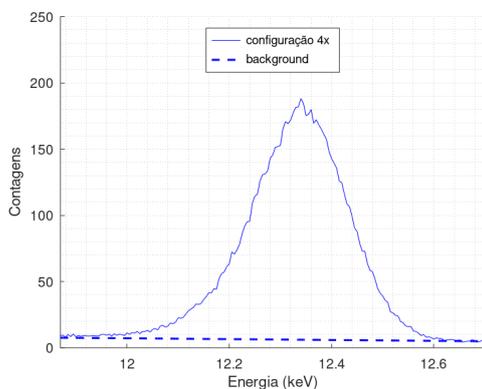
**(b) Ra  $L\alpha_1$  para a configuração 1x.**



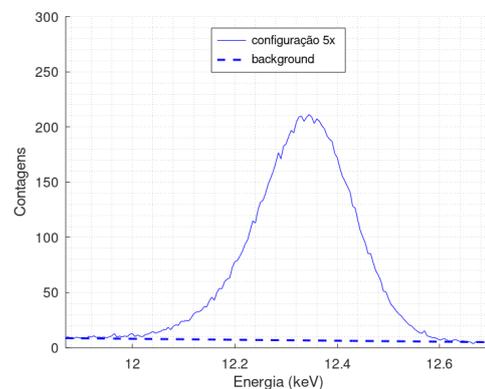
**(c) Ra  $L\alpha_1$  para a configuração 2x.**



**(d) Ra  $L\alpha_1$  para a configuração 3x.**



**(e) Ra  $L\alpha_1$  para a configuração 4x.**

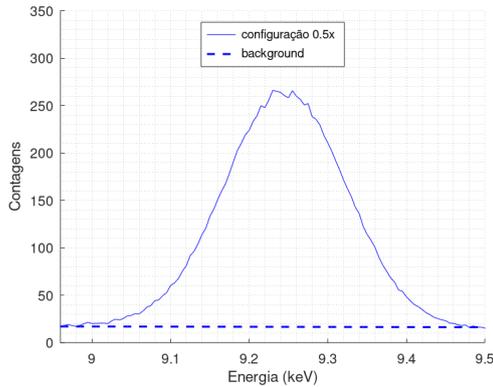


**(f) Ra  $L\alpha_1$  para a configuração 5x.**

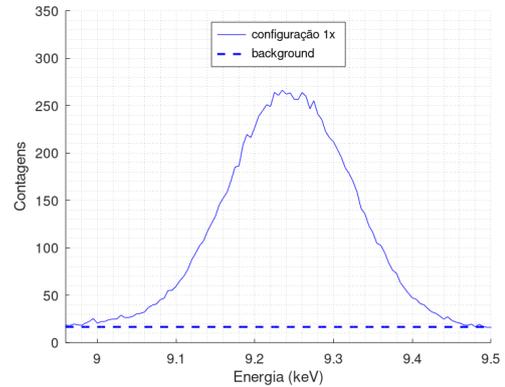
**Fonte: Autoria própria.**

Subtraindo-se o *background* das contagens totais de cada pico Ra  $L\alpha_1$  da Figura 16, bem como da Figura 18(a), foram obtidas as respectivas contagens líquidas dos picos de interesse

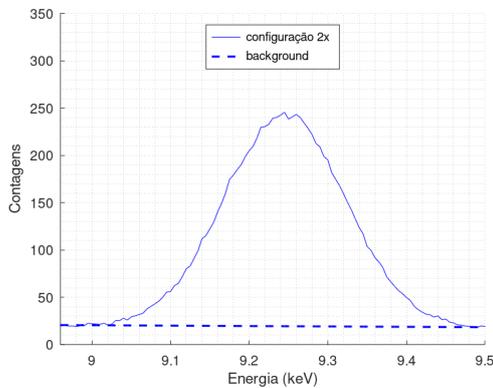
**Figura 17 – Região do pico Ga  $K\alpha$  com *background* para as configurações baseadas na solução padrão SRM 4967A.**



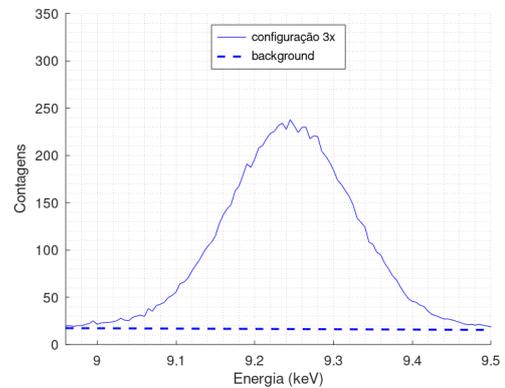
**(a) Ga  $K\alpha$  para a configuração 0,5x.**



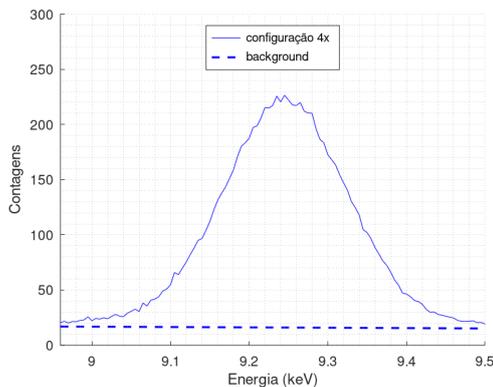
**(b) Ga  $K\alpha$  para a configuração 1x.**



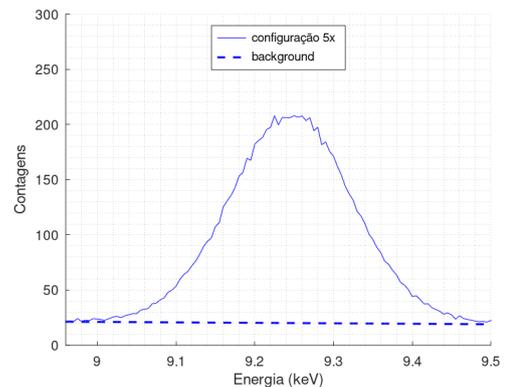
**(c) Ga  $K\alpha$  para a configuração 2x.**



**(d) Ga  $K\alpha$  para a configuração 3x.**



**(e) Ga  $K\alpha$  para a configuração 4x.**

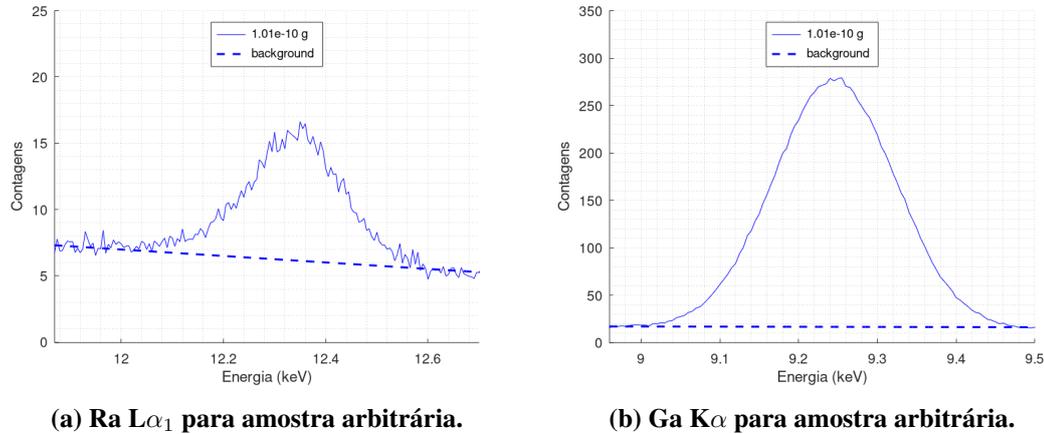


**(f) Ga  $K\alpha$  para a configuração 5x.**

**Fonte: Autoria própria.**

de Ra,  $N_{Ra}$ . Da mesma forma, a partir dos picos Ga  $K\alpha$  da Figura 17 e da Figura 18(b), foram obtidas as contagens líquidas dos picos de referência de Ga,  $N_{Ga}$ . A Figura 19 mostra as contagens relativas, dos picos de Ra em relação aos de Ga, calculadas pela razão  $N_{Ra}/N_{Ga}$ , em função das respectivas massas de Ra de cada configuração. Os pontos azuis, denominados de pontos de calibração, representam as contagens relativas obtidas para as configurações baseadas

**Figura 18 – Região dos picos Ra  $L\alpha_1$  e Ga  $K\alpha$ , com *background*, para o caso da amostra arbitrária com  $1,01 \times 10^{-10}$  g de Ra.**



**Fonte: Autoria própria**

na solução padrão, com massas de Ra 0,5x, 1x, 2x, 3x, 4x e 5x. As barras de erro estão presentes no gráfico, porém são, em maioria, menores que os próprios pontos. Destes pontos de calibração foi construída a curva de calibração por regressão linear, representada pela linha sólida no gráfico. A equação do ajuste linear obtida é dada por:

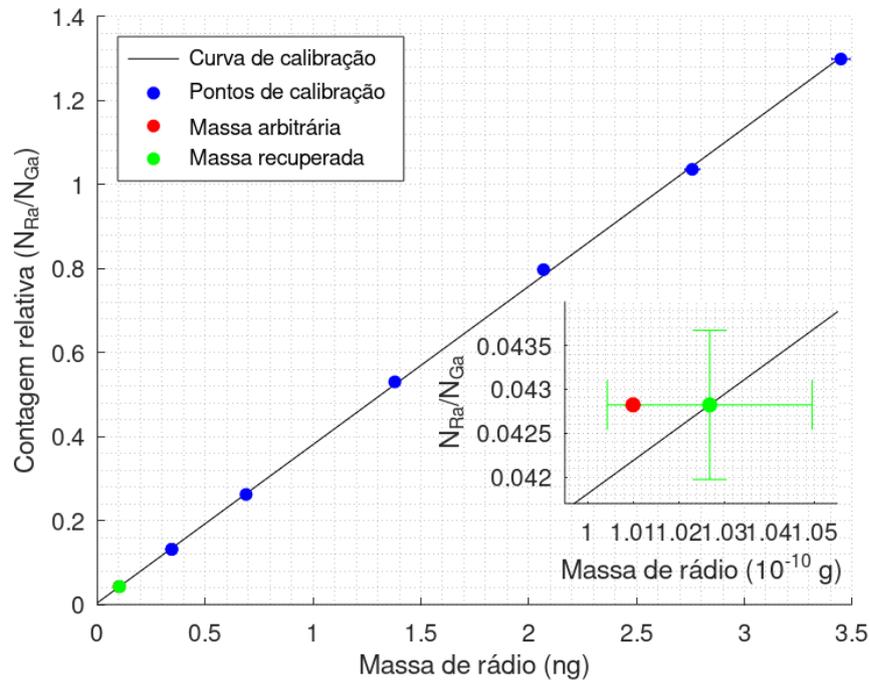
$$\frac{N_{Ra}}{N_{Ga}} = 3,77 \times 10^{-1} \cdot M + 4,15 \times 10^{-3}, \quad (36)$$

na qual  $M$  é a massa residual de Ra, em nanogramas, que gera a respectiva contagem relativa; a constante  $3,77 \times 10^{-1}$  tem unidade de  $\text{ng}^{-1}$ ; e a constante  $4,15 \times 10^{-3}$  é adimensional.

A contagem relativa obtida das curvas da Figura 18, foi substituída na Equação (36) para se calcular o equivalente a uma recuperação de massa no caso de uma massa arbitrária de Ra em uma amostra qualquer, diferente das amostras padrão. O ponto verde na Figura 19 representa a massa recuperada neste caso, que foi de  $(1,027 \pm 0,025) \times 10^{-10}$  g, o que representa um erro relativo de 1,68 %. A contagem relativa em função da massa de Ra utilizada para a simulação ( $1,01 \times 10^{-10}$  g) é representada pelo ponto vermelho. Como estes dois pontos estão muito próximos, uma ampliação da região próxima a eles foi inserida no gráfico da Figura 19, na qual é possível observar que a massa simulada está contida na medida da massa recuperada. Isto mostra que a curva de calibração segue com comportamento linear até esta faixa de massa.

Como a curva de calibração está contida dentro das incertezas dos pontos de calibração, e foi capaz de recuperar a massa de Ra de uma amostra diferente das amostras padrão, a contagem relativa apresentou um comportamento linear para as faixas de massa simuladas. Dessa forma, as simulações preveem a possibilidade de se construir curvas de calibração a partir da solução padrão SRM 4967A, bem como de utilizá-las para recuperação de massa de Ra em experimentos reais,

**Figura 19 – Curva de calibração construída a partir das amostras padrão com recuperação de massa.**



Fonte: Adaptado de Hermógenes *et al.* (2021).

já que os resultados das simulações apresentados na seção 4.1 corroboram com as comparações experimentais.

### 4.3 DETECÇÃO DE RÁDIO

Como foi prevista para modelar a preparação direta de  $10 \mu\text{L}$  de uma amostra com base na solução padrão SRM 4967A, a configuração equivalente a  $1x$ , com massa residual de Ra igual a  $6,90 \times 10^{-10} \text{ g}$ , foi utilizada para os cálculos dos limites de detecção e quantificação do sistema simulado. O pico equivalente é o mostrado na Figura 16(b). A contagem de *background* para este caso foi de  $N_{BG} = 1003 \pm 9$ , e a contagem líquida obtida foi de  $N_{Ra} = 2558 \pm 21$ . Destes valores e da massa de Ra desta configuração, de acordo com as Equações (23) e (24), os limites de detecção e quantificação obtidos foram, respectivamente,  $DL = (25,6 \pm 0,4) \text{ pg}$  e  $QL = (76,8 \pm 1,2) \text{ pg}$ . Estes valores podem ser obtidos por sistemas equipados com tubos de raios X, como o aparato portátil de Kunimura *et al.* (2010), ou a adaptação de um modelo comercial feita por Pahlke *et al.* (2006), que atinge um  $DL$  em torno de  $2 \text{ pg}$ .

Apesar dos limites encontrados estarem de acordo com sistemas de TXRF reportados na literatura citada, como os  $2 \text{ pg}$  de Pahlke *et al.*, eles não são suficientes para satisfazer os

limites estabelecidos pela OMS e USEPA, ou para a detecção de Ra em concentrações típicas em água potável, como 0,273 pg/L equivalentes a 0,01Bq/L de  $^{226}\text{Ra}$ . Com isso, foi necessário adicionar à técnica proposta algum tipo de pré-tratamento para amostras com concentrações de Ra muito baixas. Evaporação é um procedimento comum para concentrar as amostras na detecção de Ra em água por espectroscopia gama. Evaporação total, como feito por Cazala *et al.* (2003) para melhorar a detecção de radionuclídeos em água doce, também é comum para a determinação de atividades alfa e beta totais, por LSS, em água potável. Volumes variando desde < 0,1L até 20 L, processados a 70-100° C em pressão atmosférica, ou a temperaturas menores em condições de vácuo, podem ser manipulados em menos de uma hora ou em 2-3 dias (IAEA, 2010). A evaporação foi então escolhida para verificar a viabilidade da técnica, mantendo-se o maior nível de simplicidade possível quando comparada aos pré-tratamentos mais complexos utilizados pelas técnicas comuns, como filtragens e o uso de produtos químicos para separação, precipitação ou em coquetéis de cintilação.

Com o *DL* de 25,6 pg, e considerando a faixa de volumes para evaporação reportada em IAEA (2010), seria possível atingir um limite de detecção equivalente a 0,047 Bq/L, para o caso de  $^{226}\text{Ra}$ , o que é maior porém comparável aos métodos aprovados pela USEPA, citados no compêndio U.S. DOE (1998). Isto equivale a 25,4% e 4,7 % dos MCLs estabelecidos pela USEPA e OMS, respectivamente, o que sugere que a técnica aqui proposta pode ser usada para verificar se amostras de água não estão com níveis acima dos níveis máximos de contaminação citados. A simulação feita com  $1,01 \times 10^{-10}$  g de Ra, equivalente ao espectro mostrado na Figura 9, aos picos da Figura 18, e à recuperação de massa na Figura 19, pode representar a medida obtida pela evaporação de 20 L de uma amostra cuja concentração é a mesma do MCL estabelecido pela USEPA, ou pela evaporação de 3,7 L de uma amostra com a mesma concentração do MCL estabelecido pela OMS.

A Tabela 1 mostra os volumes de água, calculados com base nos *DL* e *QL* encontrados, que seriam necessários para se detectar e quantificar  $^{226}\text{Ra}$  de acordo com os limites estabelecidos pelas agências regulatórias e a faixa de concentração típica. Seria necessário evaporar aproximadamente 5,07 L e 937 mL de água para se detectar Ra nas quantidades limites estabelecidas pela USEPA e pela OMS, respectivamente. Para quantificar, seriam necessários 15,2 L em relação à USEPA e 2,81 L em relação à OMS.

Em contrapartida, seria possível detectar apenas parte da faixa de concentração típica em água potável, o que é ilustrado pelos grandes volumes 93,7 L e 281 L, muito superiores aos

**Tabela 1 – Volumes de água necessários para se detectar ou quantificar Ra de acordo com a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  indicada.**

Limites	USEPA	OMS	Concentração Típica (0,01 Bq/L)
$DL = (25,6 \pm 0,4)$ pg	5,07 L	937 mL	93,7 L
$QL = (76,8 \pm 1,2)$ pg	15,2 L	2,81 L	281 L

**Fonte: Autoria própria.**

20 L encontrados na literatura, necessários para se detectar e quantizar, respectivamente, uma concentração de 0,01 Bq/L, que está 4,7 vezes abaixo da capacidade da técnica. Apesar disto, os resultados da Tabela 1 corroboram com a viabilidade da técnica, podendo ser aplicada em postos de controle como uma checagem de rotina para verificar se corpos d'água estão dentro das diretrizes internacionais estabelecidas pela USEPA e pela OMS. Isto fica evidente quando se consideram locais com maior propensão à dispersão de radionuclídeos, como em águas relacionadas a plataformas de extração de petróleo, com altas concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  reportadas por Vegueria *et al.* (2002) em Bacia de Campos, Brasil, ou por Al-Masri (2006), em Al Jafra, Síria, em que as medidas chegam a ultrapassar em mais de 100 vezes o MCL estabelecido pela Organização Mundial da Saúde. Este valor chega ainda a ser 1200 vezes maior em medidas ao redor do Mundo (JONKERS *et al.*, 1997).

Como é possível observar da Equação (23), o limite de detecção cai quando se aumentam as contagens, que por sua vez são proporcionais ao fluxo de fótons do feixe de raios X utilizado e ao tempo de medida. Mais especificamente, para um tempo de medida  $t$ , o  $DL$  cai por um fator  $\sqrt{X_t}$  em um medida com  $X_t$  vezes o tempo  $t$ . Outra vantagem em se aumentar as contagens, e que está implícita no limite de detecção, é a diminuição do erro da medida pelo mesmo fator. Portanto, ainda seria possível explorar a capacidade da técnica ao se aumentar o número de fótons através do tempo de medida.

Uma estimativa do tempo de aquisição gasto em uma medida real para se obter o limite de detecção encontrado neste trabalho foi feita ao se comparar a contagem líquida total do pico de referência Ga  $K\alpha$  ( $N_{Ga}$ ) obtida pelo experimento, cujo tempo de medida foi de 1000 s, com a obtida pela simulação, considerando que em ambos os casos a massa de Ga é a mesma. Para o experimento, cujo pico equivalente é o mostrado na Figura 12(a), a contagem líquida total foi de  $N_{Ga} = 54795$ . Para a simulação da configuração 1x, cujo pico equivalente é o mostrado na Figura 13(a), a contagem líquida total foi de  $N_{Ga} = 9764$ , cerca de 5,6 vezes menor que o valor obtido no experimento. Portanto, o tempo estimado  $t_s$  para se obter a contagem líquida total do

pico Ga  $k\alpha$  da configuração simulada 1x, e conseqüentemente dos picos simulados analisados, em condições análogas as do experimento realizado, porém com as amostras de Ra simuladas, foi estimado em aproximadamente  $t_s = 3$  min.

Considerando que os resultados já discutidos foram calculados para o tempo  $t_s$ , a Tabela 2 mostra os resultados equivalentes a  $10t_s$  e  $100t_s$ , ou aproximadamente 30 min e 5 h, que são menores que os resultados da Tabela 1 por um fator de  $\sqrt{10}$  e 10, respectivamente. Com isso, o  $DL$  de Ra da técnica poderia chegar a 2,56 pg, o que ainda é compatível com o encontrado por (PAHLKE *et al.*, 2006). A capacidade de detecção de  $^{226}\text{Ra}$  seria de até 0,0047 Bq/L, ficando assim dentro da faixa de detecção dos métodos mais comuns, aprovados e citados em U.S. DOE (1998).

**Tabela 2 – Volumes de água necessários para se detectar ou quantificar Ra de acordo com a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  indicada, de acordo com o tempo de aquisição  $t_s$ .**

	Limites	USEPA	OMS	Concentração Típica (0,01 Bq/L)
$10t_s$	$DL = (8,10 \pm 0,13)$ pg	1,60 L	296 mL	29,6 L
	$QL = (24,3 \pm 0,4)$ pg	4,81 L	890 mL	88,9 L
$100t_s$	$DL = (2,56 \pm 0,04)$ pg	507 mL	93,7 mL	9,37 L
	$QL = (7,68 \pm 0,12)$ pg	1,52 L	281 mL	28,1 L

**Fonte: Autoria própria.**

Considerando tempos de medida desde 3 min até 1000 s, uma estimativa da faixa de tempo gasto para se aumentar em 10 vezes a capacidade da técnica seria de 30 min a 2,8 h, e em 100 vezes seria de 5 h a 27,8 h. Juntando-se os tempos de manipulação e medida de amostras considerados, o tempo total estimado para a realização da técnica proposta vai desde pouco menos de 1 hora até aproximadamente 4 dias, dependendo da precisão desejada. Os resultados mostram que com o menor tempo estimado já é possível detectar níveis de contaminação compatíveis com aqueles estabelecidos por diretrizes internacionais. Mas mesmo o maior tempo estimado ainda é vantajoso quando comparado ao tempo gasto por algumas das técnicas comuns que, como mencionado em IAEA (2010), estão ligadas a detecção dos filhos dos radionuclídeos, a exemplo da espectroscopia gama por detecção de radônio, com pelo menos 20 dias necessários para que o  $^{226}\text{Ra}$  atinja o equilíbrio secular com seus filhos.

Quanto ao radioisótopo  $^{228}\text{Ra}$ , o melhor resultado encontrado ainda equivale aproximadamente a uma concentração 13 vezes acima do MCL estabelecido pela Organização Mundial

da Saúde, que é de 0,1 Bq/L. Porém, assim como no caso do  $^{226}\text{Ra}$ , a concentração encontrada em amostras de água é muito maior em áreas com maior probabilidade de dispersão de radionuclídeos. Nos dados reportados por Vegueria *et al.* (2002) e Al-Masri (2006), a concentração de  $^{228}\text{Ra}$  também ultrapassou em mais de 100 vezes o limite estabelecido pela OMS, chegando a até 1800 vezes este valor, como reportado por Jonkers *et al.* (1997), mais que o suficiente para se detectar e quantificar a massa equivalente com a técnica aqui proposta.

Elementos que não foram considerados neste trabalho podem interferir nos valores de detecção e quantificação obtidos. Em água potável, os mais comuns são Al (<0,2 mg/L), Ba (<0,1 mg/L), B (<0,5 mg/L) e Ni (0,02 mg/L) (World Health Organization, 2017), apesar de nenhum deste elementos possuir linhas de energia próximas à linha de Ra analisada. Quando isto acontece, como no caso da linha Pb  $L\beta_4$ , com diferença de cerca de 40 eV, técnicas de deconvolução podem ser usadas para separar as contribuições de cada elemento. Além disso, diferentes tipos de materiais podem estar presentes nos corpos d'água analisados, e nestes casos, processos adicionais não discutidos neste trabalho devem ser considerados.

Contudo, os resultados mostraram que a técnica proposta, utilizando sistemas de TXRF equipados com tubos de raios X aliados à evaporação como pré-tratamento de amostras, pode ser utilizada para se detectar e quantificar Ra em amostras aquosas, e que diretrizes internacionais para os níveis máximos de contaminação de  $^{226}\text{Ra}$  podem ser verificados. A técnica pode servir como uma checagem rápida e de rotina sobre os níveis de contaminação de Ra em bases de monitoramento contínuo da qualidade de corpos d'água, principalmente em regiões com maior probabilidade de dispersão de radionuclídeos, como regiões de extração de minério e petróleo, em que a técnica também é capaz de detectar massas referentes ao  $^{228}\text{Ra}$ . Caso a massa de Ra medida seja próxima aos limites considerados, técnicas analíticas nucleares mais comuns podem ser utilizadas em conjunto para especificar os radioisótopos presentes, mas seu uso para controle de qualidade pode ser evitado com a técnica proposta neste trabalho, tornando o monitoramento menos complexo, mais prático e rápido.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Como um panorama geral deste trabalho, as simulações de Monte Carlo realizadas através do *software* MCNP permitiram o desenvolvimento de um estudo sobre a aplicação da técnica de TXRF, com o uso de tubos de raios X, para a detecção de Ra em amostras de água. A partir dos resultados obtidos das simulações, foi possível verificar a viabilidade da técnica proposta sob condições específicas, bem como suas limitações. Também foi possível obter algumas conclusões sobre o uso do MCNP para reproduzir e estudar sistemas típicos de TXRF. Os detalhes de cada consideração são apresentados a seguir.

Através do *software* MCNP, foi possível modelar um sistema típico de TXRF equipado com um tubo de raios X de Mo. A partir do sistema modelado, foram realizadas simulações de medidas de TXRF com amostras contendo diferentes quantidades de Ra, modeladas utilizando-se parâmetros reais de amostras padrão e de uma amostra arbitrária. O sistema modelado no MCNP foi capaz de reproduzir características típicas de sistemas de TXRF reais análogos ao simulado. A partir de uma análise qualitativa dos espectros simulados, tanto os picos Rayleigh e Compton provenientes do espalhamento de um feixe equivalente ao gerado por um tubo de Mo equipado com cristal monocromador, quanto os picos de fluorescência provenientes do ar, porta-amostra e detector, se mostraram compatíveis com dados da literatura e do experimento realizado. O mesmo foi observado para os picos de fluorescência simulados provenientes das amostras de Ra modeladas, compatíveis com os elementos presentes nas amostras padrão, baseadas no SRM4796A, e na amostra arbitrária. Quando comparados a espectros reais de medidas por TXRF, os espectros simulados apresentaram ligeira diferença de resolução. Também apresentaram certa discrepância em relação à parcela de contribuição de contagens da amostra e do sistema TXRF em si, a exemplo das contagens de espalhamento do feixe incidente em comparação as de fluorescência do padrão interno, que deve ser consequência da falta de informações sobre a amostra real, como densidade e distribuição espacial. Apesar disso, uma análise mais detalhada da região do espectro próxima ao pico de fluorescência de referência, do mesmo padrão interno utilizado nas simulações e em uma medida experimental real de TXRF, mostrou que as simulações reproduziram com boa aproximação a razão de contagens líquidas de fluorescência do experimento, em relação ao padrão interno. Com isto, pôde-se concluir que as simulações de medidas de TXRF feitas no MCNP podem ser utilizadas para análises quantitativas que envolvam as razões de contagens líquidas dos picos de fluorescência próximos ao pico do padrão interno

utilizado.

Portanto, foi possível utilizar o MCNP para modelar um sistema típico de TXRF, equipado com tubo de raios X de Mo, e utilizar este sistema modelado para simular medidas por TXRF de amostras contendo diferentes quantidades de Ra, de acordo com os parâmetros de amostras padrão e de uma amostra arbitrária. As simulações reproduziram características típicas de medidas reais por TXRF, e apesar de certas diferenças ao se considerar o espectro inteiro, ao se considerar a região do pico de fluorescência do padrão interno, as simulações foram capazes de reproduzir resultados experimentais com boa aproximação.

A partir dos espectros simulados para amostras padrão, baseadas no SRM4796A, as contagens líquidas dos picos Ra  $L\alpha_1$  e Ga  $K\alpha$  foram usadas para se construir uma curva de calibração de massa de Ra em relação ao padrão interno Ga. Um caso de recuperação de massa de uma amostra arbitrária foi calculada a partir da curva de calibração construída, que foi capaz de recuperar a massa de Ra com baixo erro relativo. Como o tipo de análise feita para a construção da curva de calibração está de acordo com o domínio de aplicação das simulações em experimentos reais, discutido anteriormente, a curva pode ser utilizada para a calibração de equipamentos em medidas reais de massa de Ra por TXRF.

A técnica de espectroscopia por TXRF foi proposta para a determinação de Ra em amostras de água a partir da análise dos resultados obtidos por simulações de Monte Carlo, realizadas no *software* MCNP. Os limites de detecção e quantificação de Ra para o sistema simulado foram obtidos e, de acordo com os resultados e os dados reportados na literatura, podem ser atingidos por sistemas de TXRF equipados com tubos de raios X atualmente existentes. A evaporação completa de amostras de água foi proposta para que a técnica atinja os limites de concentração de Ra em água equivalentes aos MCLs estabelecidos por agências regulatórias internacionais. O tempo de aquisição de medida também foi explorado para melhorar os limites da técnica.

Os resultados mostraram que a técnica proposta, aliada à evaporação completa e a um tempo de aquisição maior, atinge limites de detecção compatíveis com os métodos mais comuns de detecção de Ra, e aos MCLs estabelecidos pelas agências internacionais quanto ao radioisótopo de maior abundância natural,  $^{226}\text{Ra}$ . Apesar dos limites equivalentes ao  $^{228}\text{Ra}$  estarem abaixo da capacidade da técnica, esta atinge com facilidade as concentrações deste radioisótopo em regiões ligadas à produção de NORMs, onde há maior probabilidade de dispersão de radionuclídeos. Ao se comparar os tempos totais de manipulação e medida de amostras por

TXRF, e a simplicidade de sua realização, a técnica se mostrou vantajosa em relação a alguns métodos comuns de determinação de Ra em água. Como não é possível fazer a distinção entre diferentes isótopos por TXRF, a técnica pode ser utilizada como uma checagem rápida e de rotina quanto a quantidade de Ra em corpos d'água, e caso haja a necessidade de distinção entre os radionuclídeos, outras técnicas poderiam ser utilizadas em conjunto, porém a necessidade da aplicação destas seria menor se a técnica aqui proposta fosse aplicada.

Portanto, ao se comparar os resultados obtidos pelas simulações realizadas com os dados experimentais e reportados na literatura, pôde-se concluir que a técnica de espectroscopia por TXRF, com tubos de raios X, pode ser utilizada para a determinação de Ra em água, sendo uma alternativa às técnicas atuais para uma checagem rápida e de rotina quanto à qualidade de corpos d'água.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, e baseado nos resultados obtidos, percebeu-se a necessidade e a possibilidade de se desenvolver estudos relacionados tanto às simulações quanto ao método de detecção proposto. Os assuntos sugeridos para exploração são os seguintes:

- Estudar a melhor forma de simular uma amostra, buscando definir os melhores parâmetros como as seções de choque de cada elemento que a constitui;
- Simular medidas reais de soluções padrão no MCNP, ajustando os parâmetros necessários para que sejam compatíveis com os do sistema real a ser comparado, buscando reproduzir espectros como um todo e estender a possibilidade de análises para além das baseadas apenas nas contagens líquidas dos picos de fluorescência próximos;
- Fazer o experimento com amostras de Ra utilizando uma solução padrão, como a SRM4796A, verificando os resultados previstos neste trabalho para um sistema de TXRF real;
- Estudar a possível interferência espectral nos picos de fluorescência de Ra de outros elementos presentes em diferentes tipos de amostras de água e os métodos de deconvolução para se aplicar nestes casos;
- Avaliar a necessidade do uso de outros métodos de pré-tratamento de amostras em casos nos quais as amostras contenham tipos de contaminação que não foram considerados neste

trabalho;

- Estender a aplicação da técnica proposta para outros radioisótopos e outros tipos de amostras.

## REFERÊNCIAS

AL-MASRI, M.S. Spatial and monthly variations of radium isotopes in produced water during oil production. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 64, n. 5, p. 615–623, 2006. ISSN 0969-8043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804305003714>.

ALOV, N. V. Total reflection x-ray fluorescence analysis: Physical foundations and analytical application (a review). **Inorganic materials**, SP MAIK Nauka/Interperiodica, Dordrecht, v. 47, n. 14, p. 1487–1499, 2011. ISSN 0020-1685.

ALPEN, Edward L. (Ed.). **Radiation Biophysics**. Second edition. San Diego: Academic Press, 1998. ISBN 978-0-12-053085-4.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for Radium**. Atlanta, GA: US, 1990.

ATTIX, F.H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. [S.l.]: Wiley, 1986. (A Wiley-Interscience publication). ISBN 9780471011460.

BARTZSCH, Stefan; OELFKE, Uwe. Line focus x-ray tubes—a new concept to produce high brilliance x-rays. IOP Publishing, v. 62, n. 22, p. 8600–8615, oct 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa910b>.

BERNNAT, W; LANGENBUCH, S; ZWERMANN, W. **Monte Carlo large scale reactor physics calculations**. 2003. International conference on supercomputing in nuclear applications SNA'2003, Paris (France), 22-24 Sep 2003.

CAZALA, C.; REYSS, J. L.; DECOSSAS, J. L.; ROYER, A. Improvement in the determination of <sup>238</sup>U, <sup>228</sup>Th, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, and <sup>7</sup>Be by  $\gamma$  spectrometry on evaporated fresh water samples. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 21, p. 4990–4993, 2003. PMID: 14620828. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es034333i>.

CHERKASHINA, T.Yu.; PANTEEVA, S.V.; PASHKOVA, G.V. Applicability of direct total reflection x-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 99, p. 59–66, 2014. ISSN 0584-8547.

COSTA, Ana Cristina M.; LEITAO, Roberta G.; LOPES, Ricardo T.; ANJOS, Marcelino J.; CONTI, Claudio C. **Study of TXRF experimental system by Monte Carlo simulation**. [S.l.]: International Nuclear Atlantic Conference (INAC), 2011.

CURRIE, Lloyd A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. application to radiochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 586–593, 1968.

DALENCOURT, Claire; MICHAUD, Annie; HABIBI, Azza; LEBLANC, Alexa; LARIVIÈRE, Dominic. Rapid, versatile and sensitive method for the quantification of radium in environmental samples through cationic extraction and inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, The Royal Society of Chemistry, v. 33, p. 1031–1040, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C8JA00060C>.

EATON, John W.; BATEMAN, David; HAUBERG, Søren; WEHBRING, Rik. **GNU Octave version 6.1.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations**. [S.l.], 2020. Disponível em: <https://www.gnu.org/software/octave/doc/v6.1.0/>.

EPA. **National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Final Rule**. US Environmental Protection Agency (EPA), 2000. Disponível em: <https://www.federalregister.gov/d/00-30421>.

EPA. **Radionuclides Rule: A Quick Reference Guide**. US Environmental Protection Agency (EPA), 2001. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=30006644.txt>.

GODOY, José Marcus; VIANNA, Lucas M.; GODOY, Maria Luiza D.P.; ALMEIDA, Ana Cristina. Determination of <sup>226</sup>Ra in produced water by liquid scintillation counting. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 160, p. 25–27, 2016. ISSN 0265-931X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X16300418>.

HENDRIKS, P.H.G.M; MAUČEC, M; de Meijer, R.J. Mcnp modelling of scintillation-detector  $\gamma$ -ray spectra from natural radionuclides. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 57, n. 3, p. 449–457, 2002. ISSN 0969-8043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804302001185>.

HERMÓGENES, G.; OLIVEIRA, E.B.; ZAMBIANCHI, J.K.; ZAMBIANCHI, P. Total reflection x-ray fluorescence for determination of radium in water simulated by mcnp6.2 code. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 186, p. 109521, 2021. ISSN 0969-806X.

IAEA. **Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples**. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2010. (Analytical Quality in Nuclear Applications Series, 19). Disponível em: <https://www.iaea.org/publications/8536/analytical-methodology-for-the-determination-of-radium-isotopes-in-environmental-samples>.

IAEA. **The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition**. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2014. (Technical Reports Series, 476). ISBN 978-92-0-143310-7. Disponível em: <https://www.iaea.org/publications/10478/the-environmental-behaviour-of-radium-revised-edition>.

JIA, Guogang; JIA, Jing. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 106, p. 98–119, 2012. ISSN 0265-931X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11002980>.

JOHNS, H. E.; CUNNINGHAM, J. R. **The Physics of Radiology**. 4. ed. Springfield, Illinois: Charles C Thomas Pub Ltd, 1983.

JONKERS, Gert; HARTOG, F.A.; KNAEPEN, W.A.I.; LANCEE, P.F.J. Characterization of norm in the oil and gas production (e&p) industry. **Proceedings of the International Symposium on Radiological Problems with Natural Radioactivity in the Non-Nuclear Industry**, p. 23–47, 01 1997.

KNOLL, F. G. **Radiation Detection and Measurement**. 3. ed. New York: Jhon Wiley and Sons, Inc, 2005.

KUNIMURA, Shinsuke; HATAKEYAMA, So; SASAKI, Nobuharu; YAMAMOTO, Takashi; KAWAI, Jun. Portable txrf spectrometer with 10-11g detection limit and portable xrf spectromicroscope with sub-mm spatial resolution. **AIP Conf. Proc.**, v. 1221, 04 2010.

MARCHAIS, T.; PÉROT, B.; CARASCO, C.; ALLINEI, P.-G.; CHAUSSONNET, P.; MA, J.-L.; TOUBON, H. Detailed mcnp simulations of gamma-ray spectroscopy measurements with calibration blocks for uranium mining applications. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 65, n. 9, p. 2533–2538, 2018.

MATSUYAMA, Tsugufumi; IZUMOTO, Yukie; IMASEKI, Hitoshi; HAMANO, Tsuyoshi; SAKAI, Yasuhiro; YOSHII, Hiroshi. Total reflection x-ray spectroscopy as a rapid analytical method for uranium determination in drainage water. **Journal of Nuclear Science and Technology**, Taylor & Francis, v. 54, n. 9, p. 940–943, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1331764>.

MATSUYAMA, Tsugufumi; IZUMOTO, Yukie; ISHII, Kota; SAKAI, Yasuhiro; YOSHII, Hiroshi. Development of methods to evaluate several levels of uranium concentrations in drainage water using total reflection x-ray fluorescence technique. **Frontiers in Chemistry**, Frontiers in Chemistry, p. 152–9, 2019.

MELQUIADES, Fabio L.; SANTOS, Sandro V.; LOPES, Fabio; VILLANUEVA, Juan; TICONA, Jorge L.; APPOLONI, Carlos R. X-ray fluorescence spectroscopy and monte carlo simulation for quantitative characterization of bolivian pre-hispanic golden artefacts. **X-Ray Spectrometry**, v. 50, n. 1, p. 53–67, 2020.

Michalik, B.; Wysocka, M.; Chalupnik, S.; Skubacz, K.; Mielnikow, A.; Trzaski, L. Contamination caused by radium discharged with mine effluents into inland waters.

**Radioprotection**, v. 40, p. S503–S509, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/radiopro:2005s1-074>.

MILVY, Paul; COTHERN, C. Richard. Naturally occurring radionuclides in drinking water: An exercise in risk benefit analysis. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 11, p. 63–72, 1989.

MISRA, N.L.; DHARA, S.; MUDHER, K.D. Singh. Uranium determination in seawater by total reflection x-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 10, p. 1166–1169, 2006. ISSN 0584-8547. TXRF-2005, 11th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry and Related Methods. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854706001285>.

MISRA, N.L.; Singh Mudher, K.D.; ADYA, V.C.; RAJESWARI, B.; VENUGOPAL, V. Determination of trace elements in uranium oxide by total reflection x-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 6, p. 834–840, 2005. ISSN 0584-8547. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854705001552>.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. SP, Brasil: Depto de Ciências Exatas/ESALQ Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.

NIST. **XCOM: Photon Cross Sections Database**. USA: Physical Measurement Laboratory (PML), National Institute of Standards and Technology (NIST), 1998.

NIST. **Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data; NIST Standard Reference Database 108**. USA: National Institute of Standards and Technology (NIST), 2009.

NIST. **Drinking Water Requirements for States and Public Water Systems**. 2013. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/4967A.pdf>.

PAHLKE, Siegfried; MEIRER, Florian; WOBRAUSCHEK, Peter; STRELI, Christina; Peter Westphal, Georg; MANTLER, Claus. Adaptation of a commercial total reflection x-ray fluorescence system for wafer surface analysis equipped with a new generation of silicon drift detector. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 10, p. 1110–1114, 2006. ISSN 0584-8547. TXRF-2005, 11th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry and Related Methods. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854706002503>.

PERRIER, Frédéric; AUPIAIS, Jean; GIRAULT, Frédéric; PRZYLIBSKI, Tadeusz A.; BOUQUEREL, Hélène. Optimized measurement of radium-226 concentration in liquid samples with radon-222 emanation. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 157, p. 52–59,

2016. ISSN 0265-931X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X1630056X>.

RAJASINGAM, Akshayan; HOOVER, Andrew S; FENSIN, Michael L; TOBIN, Stephen J. Modeling of x-ray fluorescence using mcnp and geant4. **Los Alamos National Laboratory (LANL)**, 2009. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/990321>.

SARRUT, David; ETXEBESTE, Ane; MUÑOZ, Enrique; KRAH, Nils; LÉTANG, Jean Michel. Artificial intelligence for monte carlo simulation in medical physics. **Frontiers in Physics**, v. 9, 2021. ISSN 2296-424X. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2021.738112>.

SETHY, N.K.; JHA, V.N.; RAVI, P.M.; TRIPATHI, R.M. A simple method for calibration of lucas scintillation cell counting system for measurement of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{222}\text{Rn}$ . **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, Taylor & Francis, v. 7, n. 4, p. 475–477, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.08.002>.

SIEGBAHN, Manne. **Relations between the K and L Series of the High-Frequency Spectra**. Zenodo, 1916. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/096676b0>.

SONG, Lijuan; YANG, Yonggang; LUO, Maoyi; MA, Yan; DAI, Xiongxin. Rapid determination of radium-224/226 in seawater sample by alpha spectrometry. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 171, p. 169–175, 2017. ISSN 0265-931X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X16307330>.

STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; SCHRAIK, I. Comparison of sili detector and silicon drift detector for the determination of low z elements in total reflection x-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 8, p. 1211–1213, 2004. ISSN 0584-8547. 10th Symposium on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and 39th Discussion Meeting on Chemical Analysis.

TAUHATA, Luiz; SALATI, Ivan; Di Prinzio, Renato; Di Prinzio, Antonieta R. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA, RJ: Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), 2014. ISBN 978-85-67870-02-1.

THE MATHWORKS, INC. **MATLAB version 9.10.0.1613233 (R2021a)**. Natick, Massachusetts, 2021.

THOMPSON, Albert C.; VAUGHAN, Douglas. **X-Ray Data Booklet**. California, USA, 2001. 457 p.

UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **SOURCES, EFFECTS AND RISKS OF IONIZING RADIATION**: Unsear 2012 report.

United Nations, 2015. Disponível em: [https://www.unscear.org/unscear/uploads/documents/unscear-reports/UNSCEAR\\_2012\\_Report.pdf](https://www.unscear.org/unscear/uploads/documents/unscear-reports/UNSCEAR_2012_Report.pdf).

UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR Scientific Report. **SOURCES, EFFECTS AND RISKS OF IONIZING RADIATION**: Unscear 2019 report. United Nations, 2020. Disponível em: [https://www.unscear.org/unscear/uploads/documents/unscear-reports/UNSCEAR\\_2019\\_Report.pdf](https://www.unscear.org/unscear/uploads/documents/unscear-reports/UNSCEAR_2019_Report.pdf).

U.S. DOE. **Compendium of EPA-Approved Analytical Methods for Measuring Radionuclides in Drinking Water**. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Policy and Assistance, Air, Water and Radiation Division, 1998. Disponível em: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-06/documents/compendium\\_of\\_epa-approved\\_analytical\\_methods\\_for\\_measuring\\_radionuclides\\_in\\_drinking\\_water.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-06/documents/compendium_of_epa-approved_analytical_methods_for_measuring_radionuclides_in_drinking_water.pdf).

van Beek, P.; SOUHAUT, M.; REYSS, J.-L. Measuring the radium quartet (228ra, 226ra, 224ra, 223ra) in seawater samples using gamma spectrometry. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 101, n. 7, p. 521–529, 2010. ISSN 0265-931X. Radium and Radon Isotopes as Environmental Tracers. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X09002665>.

VEGUERIA, S.F Jerez; GODOY, J.M; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “bacia de campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, n. 1, p. 29–38, 2002. ISSN 0265-931X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X01001485>.

WERNER, C.J. (Ed.). **MCNP Users Manual - Code Version 6.2**. Los Alamos, NM: US, 2017. Disponível em: [https://laws.lanl.gov/vhosts/mcnp.lanl.gov/pdf\\_files/la-ur-17-29981.pdf](https://laws.lanl.gov/vhosts/mcnp.lanl.gov/pdf_files/la-ur-17-29981.pdf).

World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**. 4. ed. World Health Organization, 2017. ISBN 978-92-4-154995-0. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>.

World Health Organization. **Management of Radioactivity in Drinking-Water**. World Health Organization (WHO), 2018. ISBN 978-92-4-151374-6. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272995/9789241513746-eng.pdf?ua=1>.

YANG, T.B.; FAN, X.Y.; ZHOU, J.G. Total reflection x-ray fluorescence spectroscopy. **Open Access Library Journal**, v. 7, 2020. ISSN 2333-9721.

ZAMBIANCHI, P.; HERMÓGENES, G.; ZAMBIANCHI, J.K. Quantification of gold nanoparticles using total reflection x-ray fluorescence by monte carlo simulation (mcnp code) applied to cancer cell research. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 193, 2022. ISSN 0969-806X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X21005879>.

ZARKADAS, Charalambos; KARYDAS, Andreas; PARADELLIS, T. Determination of uranium in human urine by total reflection x-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 56, p. 2505–2511, 12 2001.

## GLOSSÁRIO

**background** sinais de fundo que não fazem parte dos sinais desejados em uma medida. 15, 30, 45, 46, 48, 52

**card** uma combinação de palavras-chave que representa uma linha de comando dentro do *software* MCNP. 36, 37

**F8** um tipo de contagem do MCNP que representa o balanço de energia no detector devido aos fótons incidentes. 37, 40

**GEB** do inglês *Gaussian Energy Broadening*, um comando que simula a resolução em energia das contagens no detector. 37

**GNU Octave** *software* de cálculo numérico (EATON *et al.*, 2020). 36, 40

**MATLAB** *software* de cálculo numérico (THE MATHWORKS, INC., 2021). 36, 40

**pai** elemento radioativo que decai dando origem a outro elemento, denominado de filho. 68

**filho** elemento produzido pelo decaimento radioativo do pai. 13, 55, 68

**porta-amostra** disco de base sobre o qual é colocada a amostra. 6, 7, 15, 29, 36, 37, 39, 42, 44, 47, 57, 70

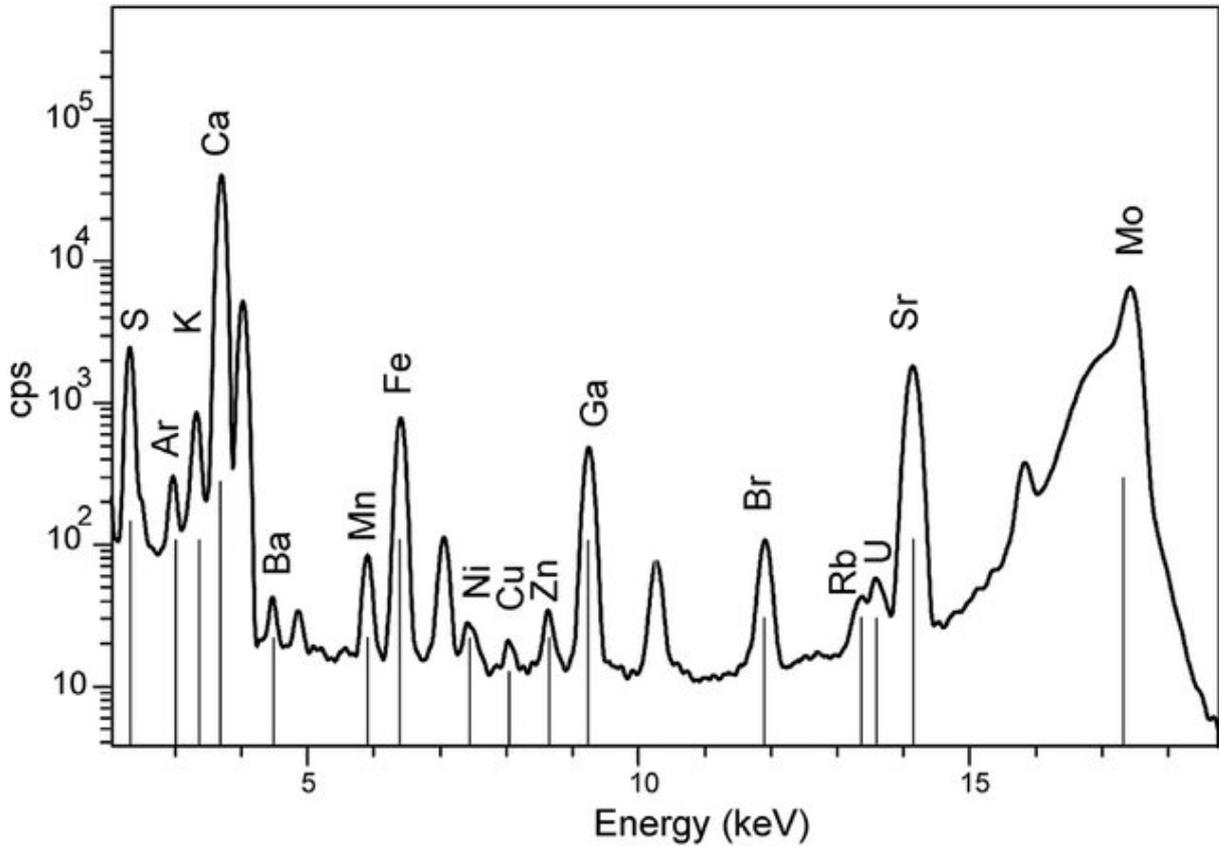
**Ra** rádio.

<sup>226</sup>**Ra** isótopo de Ra com número de massa igual a 226. 4, 5, 8, 13, 14, 33–35, 54, 55, 58

<sup>228</sup>**Ra** isótopo de Ra com número de massa igual a 228. 13, 14, 34, 35, 58

## ANEXO A – ESPECTRO DE TXRF RETIRADO DA LITERATURA

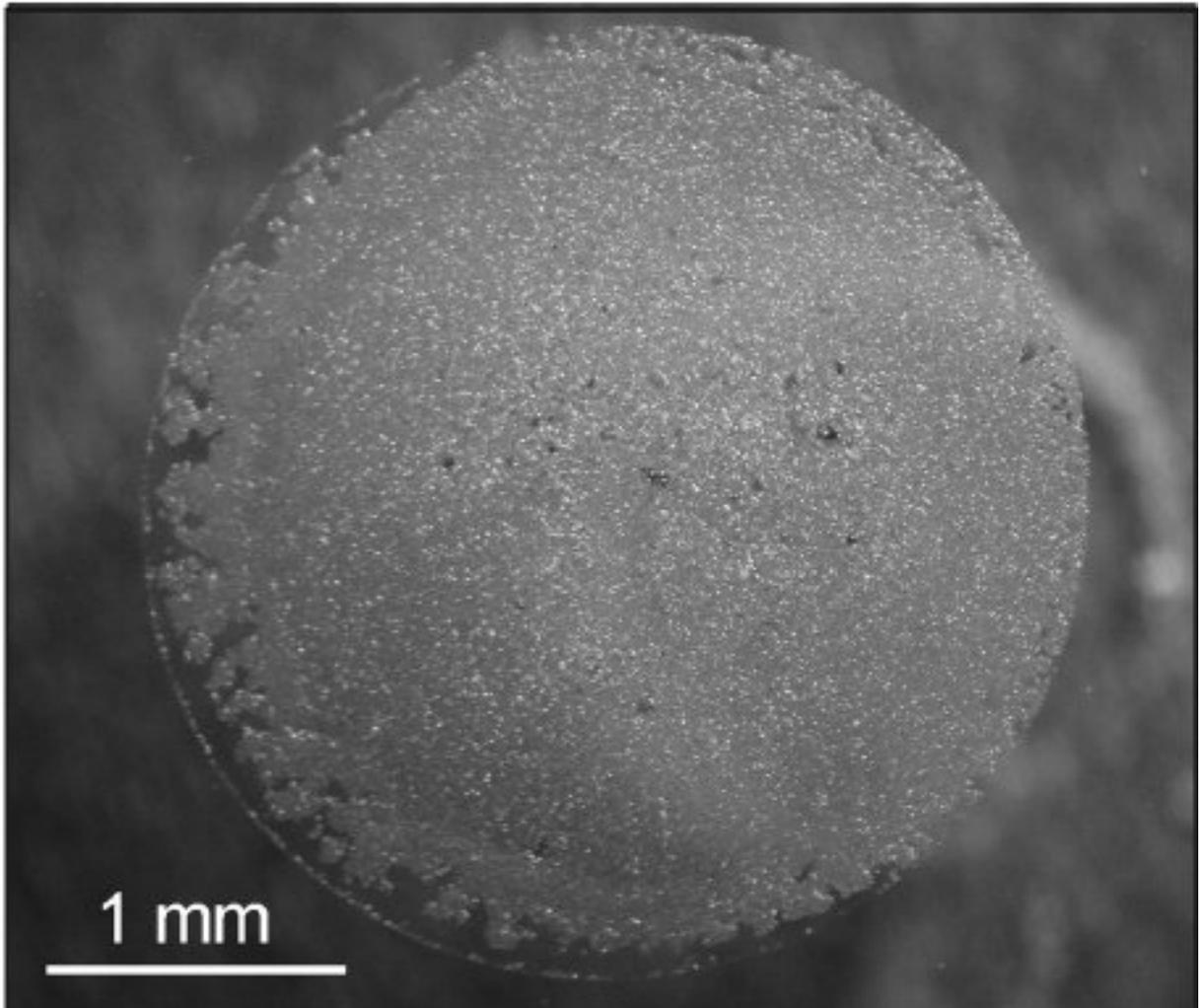
Figura 20 – TXRF spectrum of the ground water sample (analytical conditions: Ga concentration — 200  $\mu\text{g/L}$ , sample volume — 10  $\mu\text{L}$ , measuring time — 1000 s). Em tradução livre: "Espectro de TXRF de uma amostra de água subterrânea (condições analíticas: concentração de Ga - 200  $\mu\text{g/L}$ , volume da amostra - 10  $\mu\text{L}$ , tempo de medida - 1000 s)"



Fonte: Adaptado de Cherkashina *et al.* (2014)

**ANEXO B – IMAGEM DE AMOSTRA PARA MEDIDA DE TXRF RETIRADA DA  
LITERATURA**

**Figura 21 – Image of the RMG-2 pipetted on the sample carrier, which has been obtained using an optical microscope. Em tradução livre: "Imagem do RMG-2 pipetado sobre o porta-amostra, que foi obtida usando um microscópio óptico."**



**Fonte: Adaptado de Cherkashina *et al.* (2014).**

## ANEXO C – PRODUÇÕES

Neste anexo é apresentada a produção bibliográfica produzida durante o mestrado, que consiste de dois artigos publicados.

- Parte dos dados apresentados nesta dissertação foram publicados em Hermógenes *et al.* (2021):

HERMÓGENES, G.; OLIVEIRA, E.B.; ZAMBIANCHI, J.K.; ZAMBIANCHI, P. Total reflection x-ray fluorescence for determination of radium in water simulated by mcnp6.2 code. Radiation Physics and Chemistry, v. 186, p. 109521, 2021. ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109521>. Keywords: Radium; Total reflection X-ray fluorescence; Water; MCNP6.2.

- A segunda publicação consiste de um estudo cuja metodologia de desenvolvimento e análise foram análogos ao desta dissertação, e foi publicado em Zambianchi *et al.* (2022):

ZAMBIANCHI, P.; HERMÓGENES, G.; ZAMBIANCHI, J.K. Quantification of gold nanoparticles using total reflection x-ray fluorescence by monte carlo simulation (mcnp code) applied to cancer cell research. Radiation Physics and Chemistry, v. 193, 2022. ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109937>. Keywords: Gold nanoparticles; Total reflection X-ray fluorescence; MCNP; Cancer cells.