



Id.: CR-68

## **IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS RADIOATIVOS NO USO DA MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA, FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ**

**Renata S. Conforti<sup>1</sup>**

Departamento de Engenharia Nuclear <sup>1</sup> -Laboratório de Instrumentação Nuclear  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
Centro de Tecnologia - Ilha do Fundão

**Palavras-Chave:** microtomografia computadorizada; fluorescência de Raios X; elementos radioativos

### **RESUMO**

Neste trabalho foi utilizada a amostra pulverizada, identificação FP-01 PR, Bacia do Paraná. Localizada na região de Ibaiti, ao norte do Paraná, com as seguintes coordenadas geográficas: W 50° 23' 31,47" e S 23° 38' 56,44" a profundidade de 200,90m tendo como finalidade o estudo de elementos radioativos. Foram utilizadas duas técnicas: (1) Microtomografia Computadorizada (Micro CT) por transmissão de Raios X, e utilizado o software CT Analysis para o processo de segmentação obtendo valor de porosidade baixa. (2) Fluorescência de Raios X por dispersão de energia, com excelente precisão nas análises químicas dos elementos nas camadas internas e externas, utilizando o Software PyMca, para a análise qualitativa. Os resultados mostram conformidades em termos de litologia, resultando na presença de fósforo, cálcio, bromo, ródio, tório, samário e térbio, praseodímio e tório.

### **1.0 INTRODUÇÃO**

Os estudos sobre radioatividade remontam ao ano de 1896, em que estudiosos como Henri Becquerel pesquisaram sobre a relação entre substâncias fosforescentes e Raios X. Com isso, observou-se que os sais de urânio emitem um tipo de radiação. Após os estudos de Becquerel, o casal Curie (Pierre Curie e Marie Curie) descobriu que outros elementos também emitem esse tipo de radiação, como o Polônio e o Rádio. Assim, estas descobertas modificaram completamente a ciência emergente da radioatividade [1].

A descoberta dos Raios X pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, no ano de 1895, foi sendo utilizados na área médica, ocorrendo desde então uma significativa evolução tecnológica nos equipamentos de diagnósticos. Um dos fatores primordiais dessa evolução foi a introdução de computadores que realizavam cálculos matemáticos a partir da intensidade dos fótons de radiação [2].

No ano de 1972, o engenheiro Godfrey Newbold Hounsfield apresentou um novo método de diagnóstico, onde seriam feitas diversas medidas de transmissão de fótons de Raios X em diversos ângulos, e a partir desses valores, os coeficientes de absorção dos diferentes tecidos seriam calculados por um computador e apresentados como pontos luminosos em uma tela. Estes pontos variam do branco ao preto, com tonalidades de cinzas variáveis, formando uma imagem correspondente a seção axial do tecido [2].



A análise por fluorescência de Raios X é um método qualitativo baseado na medida das intensidades (número de Raios X detectados por unidade de tempo) dos Raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos por tubos de Raios X, Raios X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos que constituem, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Porém para haver produção de Raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, e para isto a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção [3].

Na busca de novas técnicas de análise, este artigo teve como objetivo não só complementar como também agregar novas informações referentes a uma amostra de rocha (FP 01 PR) na Bacia do Paraná, Formação Irati. Tendo por objetivo o percentual de porosidade, utilizando a técnica de Microtomografia Computadorizada de Raios X e Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (ED-XRF) na autocorrelação dos elementos radioativos.

## Citações de Referências

### 1.1.1 Contexto Geológico

A Formação Irati corresponde a porção basal do Grupo Passa Dois, estando situada, acima da Formação Palermo e abaixo da Formação Serra Alta. A mesma é subdividida em dois membros: Assistência e Taquaral. O Membro Taquaral ocorre em toda a Bacia do Paraná. Este membro foi proposto para designar uma camada pouco espessa de siltito argiloso, de coloração cinza-escura, localizada na base da Formação Irati. O Membro Assistência ocorre em toda a Bacia do Paraná. Consiste numa seção de folhelho cinza escuro e folhelhos pretos pirobetuminosos associados aos calcários, por vezes dolomíticos, situados na parte superior da Formação [4].

Conforme Zalán *et al.*, 1990, a Bacia do Paraná possui uma forma alongada na direção NNE-SSO com uma largura média de 900 km. Dois terços da porção brasileira são cobertos por derrames de lavas basálticas de idade Jurássico-Cretácea, que podem atingir até 1.700m de espessura, e o restante é representado por um cinturão de afloramentos em torno da capa de lavas, onde podem ser observados os diversos pacotes sedimentares que preenchem a bacia [5].

### 1.1.2 Microtomografia Computadorizada- Micro CT

Na revisão de literatura foram encontradas algumas obras tendo como foco principal o estudo para desenvolver uma metodologia de dupla energia e gerar imagens baseadas em densidade a partir de aquisições feitas em duas voltagens diferentes 80 kV e 130 kV, a fim de distinguir materiais constituintes individuais da rocha e auxiliar em sua caracterização. Os resultados indicaram que as imagens de dupla energia apresentam melhores resultados, que as imagens de energia única quando ambas são comparadas com a porosidade experimental obtida pelo método de injeção de hélio. Além disso, as imagens adquiridas em dupla energia mostraram boa concordância ao ser comparada com os valores de densidade real da amostra [6].

Avaliação experimental de mapeamento em microescalas de minerais em pó (quartzo, halita e calcita), mostraram que a microtomografia computadorizada permite imagens e identificação de micrômetro de tamanho de grânulos de minerais diferentes em 3D. Neste estudo discutiram também a possibilidade da aplicação da técnica de micro CT para amostras naturais, tais como rochas geológicas e as limitações da técnica. Os tamanhos dos grãos de pó eram principalmente na gama de 50  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ . A distribuição do tamanho de grão para um dos pós de teste foi determinada por meio da análise de micro CT tridimensional. Operação de binarização foi aplicada à imagem para distinguir os grãos e o ar circundante. A operação de abertura morfológica foi aplicada em tridimensional para separar os grãos diferentes no espaço [7].



### 1.1.2 Fluorescência de Raios X

A proposta, de utilizar o feixe de Raios X primário para excitar a radiação fluorescente de uma amostra, foi inicialmente proposto por Glocker e Schreiber em 1928. Hoje, o método é utilizado como uma técnica não destrutiva de análise, e como uma ferramenta de controle de processo em muitas indústrias extrativas e de transformação [3]

A Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (ED-XRF), é uma técnica de menor complexidade instrumental, não destrutiva tendo sido usada nos últimos anos, tanto para análise qualitativa quanto para quantitativa, podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas da ordem de 1 a 20 ppb para amostras líquidas (com tratamento de pré-concentração). Tem ganhado importância em análises multielementares instrumentais, velocidade e custo analítico, e vem se despontando de grande importância nas análises multi-elementar em amostras oriundas de sistemas biológicos, devido às interações metabólicas existentes entre os macro e microelementos. [8]

## 2.0 METODOLOGIA

As amostras foram britadas para retirada de fragmentos e pulverizadas em um almofariz de ágata. A amostra pulverizada passou por uma peneira de 80 mesh e o pó armazenado (etiquetado e identificado conforme a profundidade) O material retido foi descartado, e utilizada a parte mais fina que 80 mesh nas análises de Micro CT e ED FRX.

### 2.1 Análise da Micro CT

O equipamento de Microtomografia Computadorizada- Micro CT (modelo Bruker/ Skyscan 1273) possui o tubo de Raios X com alvo de tungstênio opera com tensões entre 40 kV e 130 kV, 200 $\mu$ A de corrente máxima, podendo chegar a uma potência máxima de 8W. O sistema de detecção é composto por um sensor do tipo Flat-Panel, com tamanho de pixel isotrópico de 50  $\mu$ m e uma resolução máxima de 5  $\mu$ m. Foi utilizada a atenuação entre 45% à 65%, rotação de 0,5° até o ângulo de rotação 360°, filtro de cobre de 0,5 mm, tensão 75 kV e corrente de 200  $\mu$ A.

Os parâmetros morfométricos foram calculados com o software CT Analyzer para a realização do processo de segmentação separando os poros da matriz. Foram realizados o método de segmentação e os diferentes filtros de thresholding, com o valor calculado mais próximo do valor experimental. Este processo gerou 721 imagens tamanho de pixel de 28.499969 um tempo médio de 00: 41:24 segundos.

### 2.2 Procedimentos para o preparo das pastilhas de Fluorescência de Raios X

A representatividade da amostra faz-se necessário o quarteamento, homogeneização para materiais minerais, em função da alta quantidade de elementos que geralmente estão presentes. Para certificar da qualidade devemos fazer duplicata. As placas Petri foram lavadas, deixadas em HNO<sub>3</sub> por 1 hora, posteriormente lavadas com água merli e colocadas na estufa para secagem à temperatura de 60°C. A amostra foi levada à secagem por 24 horas, com intervalos a cada 1 hora e 30 minutos, até estabilidade da massa em gramas.

Posterior a estabilização foi acrescentada H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ácido bórico), quantificado e peneirado na peneira de nylon com proporção 4:1. A massa da amostra foi misturada de forma homogênea e inserida no molde do compressor (utilizado o papel laminado no entorno do molde, a fim de evitar contaminações da amostra). A amostra foi colocada no compressor (modelo SCHWING SIWA) e prensada em 12 toneladas por 20 minutos. Resultados das pesagens descritos na Tab.1.



Tab. 1. Pesagens da amostra- Proporção 4:1 (Massa da amostra: Ácido Bórico)

Pesagem	Pesagem	Pesagem	Pesagem	Pesagem	Massa	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Inicial (g)	24 horas	1 hora	30 minutos	Final (g)	Utilizada	
200,90 g	1,9948 g	36,214 g	36,213 g	36,2136 g	0,8 g	0,2 g
200,90 g	1,0043 g	36,204 g	36,205 g	36,2019 g	0,8 g	0,2 g

### 2.3 Fluorescência de Raios X por dispersão (ED FRX)

O equipamento de fluorescência de Raios X (XRF), modelo portátil, tendo capacidade de quantificar ou qualificar de forma não destrutiva, de magnésio a urânio. XRF é um acrônimo para fluorescência de Raios-X, um processo pelo qual os elétrons são deslocados de suas posições orbitais atômicas, liberando uma explosão de energia característica de um elemento específico. Essa liberação de energia é então registrada pelo detector no instrumento XRF, que por sua vez categoriza as energias por elemento. [10]

Cada elemento possui orbitais eletrônicos de energia característica. Após a retirada de um elétron interno por um fóton energético fornecido por uma fonte de radiação primária, um elétron de uma camada externa cai em seu lugar. Há um número limitado de maneiras que isso pode acontecer [8]. As transições mais tradicionais são: uma transição  $L \rightarrow K$  é tradicionalmente chamada  $K\alpha$ , uma transição  $M \rightarrow K$  é chamada  $K\beta$ , uma transição  $M \rightarrow L$  é chamada  $L\alpha$ , e assim por diante. Cada uma dessas transições rende um fóton fluorescente com uma energia característica igual à diferença de energia orbital inicial e final.

Na espectrometria de fluorescência de Raios-X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia (e.g.: Raios-X), ele absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo estará numa situação instável, chamada “Estado Excitado”. Um átomo ao receber uma descarga de Raios-X possibilita a entrada de fótons de Raios-X que atingem um elétron, este elétron é retirado da camada atômica de menor energia, deixando um vazio. Este vazio é preenchido por um elétron de maior energia. [8]

A radiação fluorescente pode ser analisada de duas formas: classificação das energias dos fótons (análise de energia dispersiva - EDS) ou separando os comprimentos de onda da radiação (análise de comprimento de onda dispersivo - WDS). [8] Na análise de energia dispersiva (EDS), a fluorescência de Raios X emitida pela amostra é direcionada para um detector de estado sólido que produz uma distribuição de pulsos “contínuos”, estas tensões são proporcionais à entrada de fótons de energia. Este sinal é processado por um analisador multicanal (MCA), que produz um espectro digital acumulado que pode ser processado para obtenção de dados analíticos.

ED FRX emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos Raios X. Nesse caso, o mais empregado é o detector de silício ativado com lítio, Si(Li), e algumas vezes o de germânio.

#### 2.3.1 Medições para a ED FRX

As pastilhas foram medidas no equipamento de Fluorescência de Raios X com tensão elétrica 40 kV e corrente elétrica 35 microampères, gerando 2048 canais em tempo estimado de 60 segundos. Estes espectros foram obtidos utilizando um sistema de multicanais descarregados no software de processamento PyMca, e gerados um espectrômetro em energia. O maior pico de ferro é proveniente do sistema de calibração do equipamento (Bruker portable).



Posterior a calibração, tornou-se possível tecer os resultados utilizando a técnica de fluorescência de Raios X por dispersão de energia (ED-XRF, energy dispersive X-ray fluorescence). Permitindo a determinação da concentração dos elementos, através dos picos de energia dos fótons emitidos durante a transição de estados excitados para os estados fundamentais, resultando na identificação das camadas e autocorrelação com os elementos. De modo instrumental, sem necessidade de pré-tratamento químico.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Micro CT

Os resultados demonstram claramente que a técnica de micro CT em conjunto com algoritmos são apropriados para o processamento de imagem em reconstrução e informações sobre a porosidade (exceto o processamento tridimensional na amostra pulverizada). As análises de porosidade morfométrica seguiram a discretização das imagens dos elementos em função do nível de cinza. O volume dos poros foi identificado pelos pixels pretos nas imagens e separados dos pixels de nível cinza como matriz de rocha. Utilizado o método de segmentação global [9].

A projeção de imagem foi calculada a partir de uma média de três projeções para melhor resultado em relação ao sinal ruído. Na análise de porosidade com uso da análise morfométrica, o software CT Analyzer realizou essa análise de imagem em pixels selecionados, ou seja, pixels brancos, através da amostra binarizada. Os resultados do CT Analysis apresentaram porosidade totais 0,3%, 0,02% e 0,09%. Fig. 1.

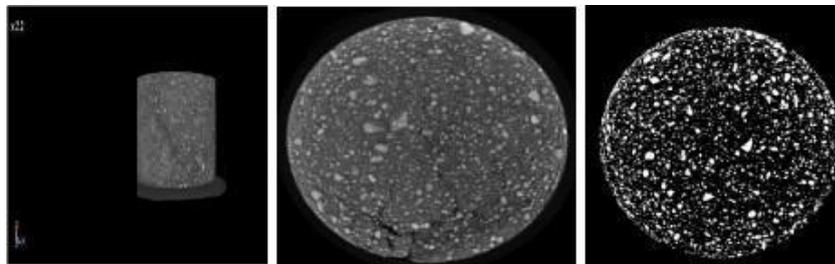


Fig. 1. Amostra binarizada , Slice fp01\_rec0000\_bin\_12\_010748 e imagem reconstruída FP01\_rec00000570 , respectivamente.

#### 3.2 Fluorescência de Raios X por dispersão de energia

Os picos foram identificados e interpretados no espectrômetro por transição de estados excitados e os estados fundamentais, resultando na identificação das camadas e autocorrelação com os elementos.

Conforme observado na Tab 2 e Tab 3 não houve alterações nas camadas de transições do estado excitado ao estado fundamental. Os raios incidentes não participam da absorção, por não atingirem as camadas internas dos orbitais, nos Picos II,III,V, VI, VIII, IX e X.

Identificados os elementos radioativos tório e praseodímio nos Pico V e VI no estado fundamental, marcado por ser elemento comum nas rochas ígneas estando dentro do grupo da monazita por decaimento radioativo natural. Dentro desse grupo, o fosfato monazita é o mais comum mineral de elementos de terras raras (ETR), ocorrendo em vários ambientes geológicos. Fig 2.



Tab. 2. Orbitais eletrônicas, níveis de energia (KeV) e elementos no estado excitado

Picos	Energia (KeV)	Camadas	Elementos
I	1482	L3	Bromo
II	2693	M4M5	Ródio
III	2913	L1M3-L3N1	Ródio
IV	3692	KL2-KL3	Cálcio
V	4022	M3P2	Tório
VI	5927	L3O1	Praseodímio
VII	6370	K3N1	Samário
VIII	7031	L1L3	Mendelévio
IX	7433	L1M4	Térbio
X	7974	L1L3	Metais de transição

Tab. 3. Orbitais eletrônicas, níveis de energia (KeV) e elementos no estado fundamental

Picos de energia	Energia (KeV)	Camadas	Elementos
I	1.519	M3N1	Lutécio
II	2.695	M2N4	Platina
III	2.915	L1M3	Ródio
IV	3.613	L1M5	Cádmio
V	3.980	M3O1	Urânio
VI	5.817	L2M1	Európio
VII	6.331	L2N4	Praseodímio
VIII	7.029	L1L3	Mendelévio
IX	7.397	L3M1	Tungstênio
X	14.082	L2M1	Actínio

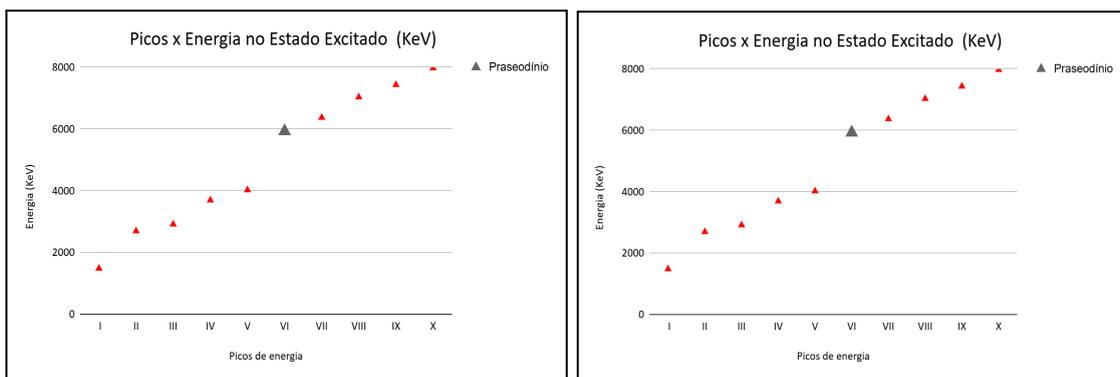


Fig. 2. Gráficos com os picos de energia do tório e praseodímio (energia em keV)

O Pico X encontra-se estando em iguais subníveis e energias aproximadas, tornando-se de difícil detecção nos estados de excitação dos elétrons ou nos estados fundamentais. As medidas no Pico X era necessário ter aumentado a tensão elétrica kV e corrente elétrica microampères na medição de ED Fluorescência de Raios X. Podendo afirmar serem metais de transição, dúbnio, seabórgio ou mentenério. Fig 4-Fig 5

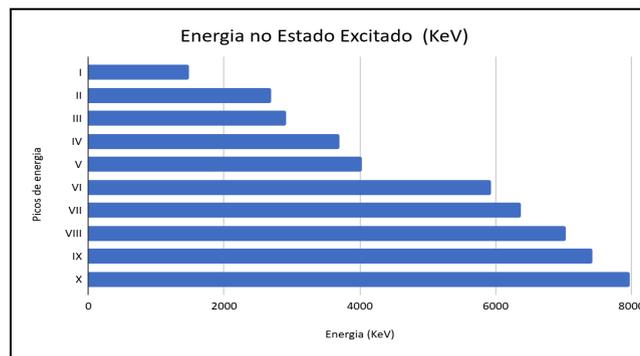


Fig. 3. Gráfico de distribuição das energias no estado excitado dos elétrons (keV)

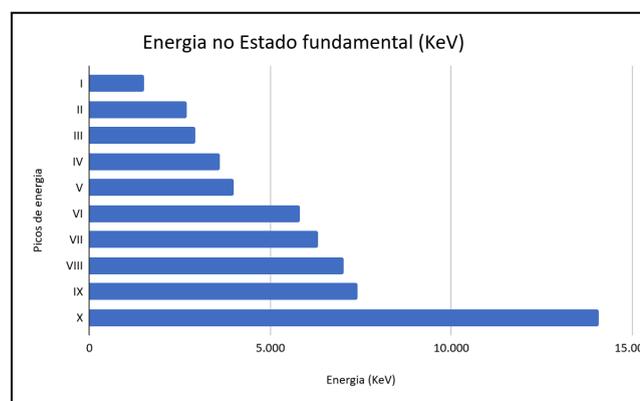


Fig. 4. Gráfico de distribuição das energias no estado fundamental dos elétrons (keV)

#### 4.0 CONCLUSÃO

Contudo, alcançados os objetivos deste trabalho: identificar e discriminar os elementos radioativos através de análises de Micro CT e ED FRX.

- Na análise de porosidade com uso do parâmetro morfométrica de Micro CT, no volume total, atribuído valor 0 e os slices de porosidade efetiva baixos, valores 0,3%, 0,2% e inferior a 0,09%. Minerais por lateralização provenientes de elementos terras raras e radioativos.
- A análise do espectro ED FRX apontou presença de cálcio ,bromo, ródio, tório, praseodímio, samário, térbio e metais de transição quando nos estados de excitação dos elétrons. Presença de lutécio, platina, cálcio ,bromo, ródio, cádmio, tório, praseodímio, samário, urânio, európio, mendelévio, tungstênio , actínio no estado fundamental dos elétrons.
- Espalhamento de Raios X dispersivo coerentes nos Picos II,III,V, VI, VIII, IX e X.
- Os elementos de terras raras (ETR) constituem 33,333% da análise possuindo propriedades similares na distribuição eletrônica corresponde ao grupo dos ETR's, dos lantanídeos (praseodímio, samário, európio, térbio) e lutécio (terra rara pesado). Os elementos radioativos (urânio, actínio e praseodímio) constituem 33,333% e os metais de transição constituem 33,333%. Tab.3

O tório e praseodímio, possivelmente proveniente da monazita ou das rochas ígneas intrusivas, comuns na Bacia do Paraná.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao ex-orientador Egberto Pereira e à equipe do Laboratório da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) por ceder a amostra do Mestrado. Ao orientador de Doutorado Ricardo Lopes (UFRJ) pelo incentivo. O Laboratório de Instrumentação Nuclear na Universidade Federal do Rio de Janeiro onde foram feitas as análises de Micro CT e ED FRX.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Chassot,. Raios X e radioatividade. Química Nova na Escola. v.2, nov. 1995.
- [2] A. C. P.,Carvalho, 2007. História da Tomografia Computadorizada. Revista Imagem, Vol. 29(2), pp. 61-66.
- [3] site: [https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18799/18799\\_6.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18799/18799_6.PDF) acessado em 14/09/2024.
- [4] S. Petri e V.J. Fulfaro. Geologia do Brasil. São Paulo: EDUSP, 1983. 631p.
- [5] P.V. Zalán *et al.*, The Paraná Basin, Brazil. In: M. W. Leighton; D. R.Kolata; D. F. Oltz; J. J. Eidel (eds.) Interior cratonic basins. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Memoir (1990) 51, p. 681-708
- [6] A.Mutina, 2012. Using X-Ray Microtomography for theThree Dimensional Mapping of Minerals. MICROSCOPY AND ANALYSIS, p 7-12.
- [7] A. P. Teles, *et al.*, Rock porosity quantification by dual- energy X-ray computed microtomography. Micron, (2016) 83, 72-78
- [8] V. F. N. Filho. Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF) Depto de Ciências Exatas/ESALQ Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA julho/99
- [9] A. P. Teles, *et al.*, Rock porosity quantification by dual- energy X-ray computed microtomography. Micron, (2016) 83, 72-78
- [10] site: [Espectrômetros XRF | Bruker](#) acessado em 30/10/2024.