

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA PORTÁTIL DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Ubiratan Barbosa de Araújo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA NUCLEAR.

Aprovada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Prof. Inayá Corrêa Barbosa Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2008

ARAÚJO, UBIRATAN BARBOSA DE

Desenvolvimento e Caracterização de um
Sistema Portátil de Fluorescência de raios X
[Rio de Janeiro] 2008

X, 104 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Nuclear, 2008)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Fluorescência de raios X por dispersão de
energia

3. Sistema portátil

2. Caracterização de amostras

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais Ubirajara e Elita,
por sempre me apoiarem nos meus estudos.

A meu irmão Wendel,
pelo apoio.

A minha companheira Simone S. Fernandes,
que tem participação fundamental neste trabalho.

Ao meu amigo Carlos Roberto F. de Castro.

AGRADECIMENTOS

À Deus

Ao Prof. Ricardo Tadeu Lopes pela orientação, amizade, oportunidade de crescimento profissional e de desenvolver este trabalho de pesquisa no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN).

Ao Prof. Marcelino José dos Anjos, pela amizade e pelo auxílio nesse trabalho.

Ao Prof. Delson Braz, pela amizade e o incentivo.

Ao Prof. Edgar Francisco de Jesus, pela amizade e os ensinamentos.

A Prof^ª. Verginia Reis Crispim, pelo incentivo e ensinamentos.

Ao amigo Achilles Astuto, pela amizade, estímulo e sugestões nessa caminhada deste trabalho.

Aos amigos do LIN José Lopes, pelo bom atendimento as minhas solicitações, Sandro, Carlos Augusto e Osmar pela ajuda na eletrônica, ao Marques pela ajuda na construção do sistema e a Sônia Rios pelo apoio nesse trabalho.

Aos colegas do PEN pelo apoio.

Aos meus amigos da turma pelo apoio e incentivo, em especial para Juraci, Davi e Rafael.

Ao amigo Mario Jorge, pela amizade e apoio nos desenhos deste trabalho.

A Cristiane F. Calza, pelas sugestões deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Ubiratan Barbosa de Araújo

Março/2008

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes
Marcelino José dos Santos

Programa: Engenharia Nuclear

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e caracterização de um sistema portátil de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) para realizar análises não destrutivas, *in situ*, que pode ser empregado em diversas áreas da ciência e tecnologia. O sistema é composto por um pequeno tubo de raios X, com anodo de tungstênio (W) e um detector Si-PIN. A caracterização do sistema foi realizada utilizando uma amostra de referência contendo Ti, Mn, Cu, e Br e uma amostra certificada (SRM 1577b – Bovine liver 1577b) e o tubo de raios X operando 10 kV - 400 μ A e 27 kV - 148 μ A. A caracterização do sistema consiste nos testes de estabilidade do tubo de raios X, repetibilidade, espectro direto dos raios X, resolução em energia do sistema, curva de sensibilidade, limite detecção, reprodutibilidade e verificação do centro geométrico do feixe. Os valores obtidos no teste de repetibilidade apresentaram valores de coeficiente de variação em torno de 9%. A resolução do sistema para energia de 5,9 keV foi de aproximadamente de 163 eV. A reprodutibilidade de 4,3% comprova a eficiência do sistema. Na verificação do centro geométrico observou-se uma diferença de 1,0 mm em relação ao centro ótimo. A estabilidade do tubo de raios X foi de 6% para 10 kV e 2% para 27 kV. Estes resultados qualificam o sistema portátil de XRF.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF A PORTABLE X-RAY
FLUORESCENCE SPECTROSCOPY SYSTEM

Ubiratan Barbosa de Araújo

March/2008

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes

Department: Nuclear Engineering

This work presents the development and characterization of a portable energy-dispersive X-ray fluorescence system (EDXRF) to perform non-destructive analysis *in situ* that can be employed in several areas of science and technology. The system comprises a small X-Ray tube with tungsten anode (W) and a Si-PIN detector. The system characterization was performed using a reference sample of Ti, Mn, Cu, Br and a certified sample (SRM 1577b – Bovine liver 1577b) and an X-Ray tube operating at 10kV – 400 μ A and 27 kV – 148 μ A. The characterization of the system consists of stability tests, repeatability, energy resolution system, sensitive curve, detection limit, reproducibility and verification of geometric beam position. The values obtained in the repeatability tests presented values of the coefficients of variation around 9%. The system resolution for energy of 5.9 keV was approximately 163 eV. The reproducibility of 4.3% confirms the efficiency of the system. In the verification of the geometric beam position, a difference of 1.0 mm was observed in relation to the optimal position. The X-Ray tube stability was 6% for 10 kV and 2% for 27 kV. These results qualify the portable XRF system.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I	01
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II	03
ESTADO DA ARTE	03
CAPÍTULO III	09
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	09
III.1 – A fluorescência de Raios X	09
III.1.1 – Linhas de Emissão	11
III.1.2 – A Probabilidade de Excitação	13
III.1.3 – A Razão de Salto/Absorção	14
III.1.4 – A Intensidade Relativa das Linhas de Raios X Característicos	16
III.1.5 – O Rendimento de Fluorescência	17
III.2 – A Interação de Raios X com a Matéria	19
III.2.1 – O Coeficiente de Absorção de Massa	19
III.2.2 – Absorção Fotoelétrica	21
III.2.3 – O Espalhamento Coerente	22
III.2.4 – O Espalhamento Incoerente	23

III.2.5 – A Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X	26
CAPÍTULO IV	31
MATERIAIS E MÉTODOS	31
IV.1 – O Sistema Portátil de EDXRF	31
IV.1.1 – O Tubo de Raios X	31
IV.1.2 – O Detector	33
IV.1.3 – O Analisador Multicanal	35
IV.1.4 – A Fonte de Alta Tensão	36
IV.1.5 – Projeto Inicial	37
IV.1.5.1 – O Módulo da Fonte de raios X - detector	37
IV.1.5.2 – Sistema de Colimação	40
IV.1.5.3 – Plataforma Suporte	41
IV.1.6 – Projeto Final	43
IV.1.6.1 – O Módulo da Fonte de raios X - detector	43
IV.1.6.2 – Sistema de Colimação	49
IV.1.6.3 – Plataforma Suporte	52
IV.1.7 – O Arranjo experimental do Sistema Portátil de XRF	53
IV.2 – A Caracterização do Sistema	55
IV.2.1 – Estabilidade do Tubo de Raios X	55
IV.2.2 – Repetibilidade	56
IV.2.3 – Resolução em Energia do Sistema	56
IV.2.4 – A Curva de absorção	56
IV.2.5 – A Curva de sensibilidade	58
IV.2.6 – Limite de detecção	60

IV.2.7 – Reprodutibilidade	61
IV.2.8 – Verificação do Centro Geométrico do Feixe	61
CAPÍTULO V	63
RESULTADOS	63
V.1 – Estabilidade do Tubo de Raios X	63
V.2. – Repetibilidade	65
V.3 – Resolução em Energia do Sistema	67
V.4 – A Curva de sensibilidade	68
V.5 – Limite de Detecção	71
V.6 – Reprodutibilidade	72
V.7 – Verificação do Centro geométrico do Feixe	76
V.8 – Amostra certificada (NIST - Bovine liver 1577b)	77
V.9 – Algumas Aplicações do Sistema portátil de XRF	78
V.9.1 – Aplicações em arqueometria	78
V.9.1.1 – Análise de pigmentos no quadro “Primeira Missa no Brasil”	79
V.9.1.2 – Análise de Tangas Marajoaras pertencentes ao acervo do Museu Nacional/UFRJ	80
V.9.1.3 – Análise de artefatos de ouro das coleções dos Museus das Tumbas Reais de Sipán e Nacional de Sican no Peru	82
V.9.2 – Aplicações na indústria petrolífera	85
V.9.2.1 – Medida da camada externa da tubulação	85
V.9.2.2 – Medida da segunda camada externa da tubulação	87
V.9.2.3 – Medida da parede externa sem o revestimento na tubulação	88

CAPÍTULO VI	89
CONCLUSÃO E SUGESTÕES	89
VI.1 – Conclusões	89
VI.1.2 – Estabilidade do Tubo de Raios X	89
VI.1.3 – Repetibilidade	90
VI.1.4 – Resolução em Energia do Sistema	90
VI.1.5 – Limite de Detecção	90
VI.1.6 – Reprodutibilidade	91
VI.1.7 – Verificação do Centro geométrico do Feixe	91
VI.2 — Sugestões	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE A	98
APÊNDICE B	102
APÊNDICE C	104

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Devido as grandes dimensões dos espectrômetros convencionais, e instrumentação associada faz com que esses sistemas possuam aplicações limitadas. Os sistemas portáteis, por serem compactos, têm tido grande aceitação, principalmente nas áreas onde o deslocamento da amostra para a medida é impossível. A arqueometria é uma dessas áreas onde os sistemas compactos vêm sendo aplicados com bastante sucesso no mundo todo.

O sistema portátil de fluorescência de raios X (XRF) realiza uma análise não-destrutiva das amostras através da detecção de raios X característicos. Os raios X também podem ser produzidos quando elétrons incidentes interagem com elétrons orbitais dos átomos do alvo. Se na interação ocorrer a remoção de elétrons dos orbitais mais internos do átomo do alvo, seu lugar será preenchido rapidamente por um elétron do orbital mais externo. Neste caso a produção do fóton de raios X será dada pela transição do elétron do orbital mais externo para o orbital mais interno, cuja energia representa exatamente a diferença entre os níveis de energia externa e interna dos elétrons orbitais, denominada de raio X característico.

O objetivo principal deste trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização de um sistema portátil de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF). O tamanho compacto do sistema, conciliada com a sua geometria e o

posicionamento da colimação possibilitou análises em diversas situações experimentais (peças com superfícies convexas e côncavas e várias formas).

A caracterização do sistema portátil de fluorescência de raios X (XRF) consiste em avaliar as condições de operação do sistema, realizando os testes de estabilidade do tubo de raios X, repetibilidade, espectro direto dos raios X, resolução do sistema, curva de sensibilidade, limite detecção, reprodutibilidade e verificação do centro geométrico do feixe.

CAPÍTULO II

ESTADO DA ARTE

Neste capítulo são apresentadas publicações que descrevem aplicações e desenvolvimento de sistemas portáteis de portátil de fluorescência de raios X (XRF).

MARK e PHILIP (1995) utilizaram sistemas portáteis comerciais de XRF da Outokumpu Electronics, Inc.- modelo: X-MET 880 e o modelo: Spectrace model 9000 – para investigar locais de risco de rejeitos metálicos e analisar filtros utilizados em monitorar a qualidade do ar.

CESAREO *et al.* (1996) descrevem um sistema portátil de EDXRF que analisa amostras de interesse arqueométrico e ambiental. O sistema é composto por um detector do tipo Si-PIN, resfriado por efeito Peltier e um tubo de raios X com anodo de tungstênio (W).

Um sistema portátil de EDXRF para análise de solos foi descrito por GOLDSTEIN *et al.*, 1996. Os resultados, a partir de amostras certificadas, apresentaram uma reprodutibilidade de 10%. Indicam que a técnica por ser simples e rápida, pode ser utilizada na análise quantitativa de solos em estudos ambientais.

ALFEDRO *et al.* (1997) desenvolveram um sistema portátil de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) constituído por um tubo de raios X com anodo de Ca

– operando a 10 kV e 0,1 mA – e um detector Si-PIN resfriado por efeito Peltier com energia de resolução entre 250 eV e 5,9 keV. Este sistema foi aplicado em análise de afrescos romanos na Igreja de Santo Stefano Rotondo em Roma.

Foi descrito por LOGONI *et al.*, (1998), um sistema portátil de XRF para analisar pinturas de diferentes épocas. O sistema que é constituído de um detector SDD (*silicon drift detector*) e um tubo de raios X, com anodo de W, modelo TF3001 da Oxford Instruments, operando a uma voltagem máxima de 30 kV e uma corrente de 100 μ A.

Um sistema portátil de EDXRF foi desenvolvido por CESAREO *et al.*, (1999). O sistema foi utilizado no estudo de afrescos de Piero della Francesca (Igreja de São Francisco, Arezzo), Domenichino (Catedral de Fano), afrescos romanos (Igreja de São Clemente e Igreja de Santo Stefano Rotondo em Roma), altares lapidados (Igreja de Santa Croce, Lecce). O sistema é composto de um tubo de raios X com anodo de Pb, operando a 3-5 kV, para S e Cl, e 30 kV para os demais elementos, e uma corrente de 100 μ A, conectado a um detector Si-PIN com energia de resolução de 190 eV.

A análise com sistema portátil de XRF desenvolvido por FERRERO *et al.*, 1999, permitiu uma detecção rápida e precisa e a identificação dos elementos inorgânicos que compõe pigmentos amarelos em partes de altares pintados do século XV e XVI pelos artistas Valencianos Miguel Alçañiz, Vicente Macip, Juan de Juanes, Hermano Yáñez de la Almedina e Hernando Llanos. O sistema que é constituído de um detector de Si(Li) da Oxford Instruments com opção de utilizar um outro detector de CdZnTe, modelo XR-100T-CZT da Amptek e de um tubo de raios X modelo XTF5010, com anodo de Rh, da Oxford Instruments, operando 50 kV e 1 mA.

ARDID *et al.* (2004) realizaram um estudo comparativo de desempenho de dois sistemas de XRF na arqueometria entre um sistema convencional de EDXRF e de um de fluorescência de raios X por reflexão total TXRF e compararam com um sistema portátil de EDXRF que era composto por um tubo de raios X modelo 284 da Moxtek e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek.

Utilizou-se para análise de afrescos em Giotto da Capela de Scrovegni em Pádua, três sistemas portáteis de EDXRF desenvolvido por CESAREO *et al.*, 2004 constituídos por um tubo de raios X com anodo de Ca da Hamamatsu, operando 4 kV e 60 μ A e um detector Si-PIN da Amptek e também um tubo de raios X com anodo de Pb, operando 4,5 kV e 60 μ A para análise de S (enxofre). – Um tubo de raios X com anodo de W da Oxford, operando 30-35 kV e 10-50 μ A.

HIROYUKI IDA e JUAN KAWAI (2004) desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um gerador de raios X Cool-X da Amptek (que utiliza cristal piroelétrico para gerar elétrons que produzem raios X num alvo de Cu) acoplado a um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Utilizou-se do sistema para análise de pigmentos em pinturas, elementos tóxicos em plásticos e chapas de alumínio.

Foi desenvolvido por KARYDAS *et al.*, 2004, um sistema portátil de fluorescência de raios X (XRF) para analisar 34 jóias de ouro e quatro de prata, datadas do séc. VII ao séc I a.C., que fazem parte da coleção do Museu de Benaki em Atenas, Grécia. O sistema é constituído por um tubo de raios X, com anodo de Ródio (Rh), operando a 50 kV e 1 mA, e um detector do tipo Si-PIN. Os resultados obtidos por esses autores

possibilitaram informações úteis no que diz respeito à tecnologia de fabricação, autenticidade das jóias e os materiais brutos utilizados.

A concentração de metais (Cu, Pb, As, Cd, Zn, Ni e Mn) determinados em solo de plantas industriais foram realizados por KILBRIDE *et al.*, 2004 utilizando um dois sistemas portáteis comerciais de fluorescência de raios X FPXRF – modelo: The Niton XLT (Niton Instruments Inc.) e outro que utiliza dois radionuclídeos como excitação (Cd-109 e Am-241).

ROMANO *et al.* (2004) desenvolveram um sistema portátil comercial de XRF que permite o controle de energia e estabilidade da intensidade do feixe de raios X. O sistema consiste de um tubo de raios X com ânodo de W operando com $V_{\max.} = 50$ kV e $I_{\max.} = 1$ mA e um detector Si-PIN modelo XR-100CR da Amptek.

Um pequeno sistema portátil de XRF foi descrito por SZOKEFALVI NAGY *et al.*, 2004. O sistema utiliza uma fonte anelar de Fe-55 da RITVERC para excitar os raios X característicos e um detector do modelo XR-100CR da Amptek. O sistema foi utilizado para a detecção da presença de titânio em pontos brancos de pinturas que fornece base científica para julgar se a pintura em questão é uma falsificação. As dificuldades causadas pela presença simultânea de Ti e Ba (um componente muito freqüente em pinturas brancas) também foram discutidos.

JEFFREY *et al.* (2005) desenvolveram um sistema portátil de XRF remoto não assistido que é baseado num gerador que opera a 60 kV e um detector Schottky CdTe. Este sistema foi aplicado na exploração espacial (NASA), na medicina, na medicina legal

(forense), na segurança Nacional e em programas de não proliferação nuclear. Todas esses experimentos foram realizadas nos EUA.

MAURY e CAROL (2005) utilizaram sistemas portáteis comerciais de EDXRF da Thermo Fisher Scientific, inc. – modelo: NITON XLT-793W e modelo: NITON 703S. Estes sistemas foram utilizados na análise geoquímicas e no estudo para classificação da cerâmica em El Hibeh, nordeste do Egito. Os elementos encontrados foram Sb, Sn, Cd, Ag, Sr, Rb, Pb, Se, As, Hg, Zn, Cu, Ni e Co.

PAPPALARDO *et al.* (2005) desenvolveram um sistema portátil de PIXE-alpha que utiliza uma fonte Po-210 como fonte de partículas alfa acoplada a um detector Si-Drift com fluxo de gás hélio e ainda utilizando um tubo de raios X, com anodo de Rh, operando a 50 kV, 40 kV, e um detector PIN. Este sistema foi utilizado na análise de jóias de ouro Helênico que estão em exposição museu de Benaki em Atenas, Grécia. A comparação dos resultados obtidos por esses autores com dados recentes na literatura oferece indicações úteis sobre a provável procedência geográfica das jóias.

ROQUE *et al.* (2005) utilizou um sistema portátil comercial de XRF modelo Niton série XLI 700 para análise de solos e sedimentos. O sistema integra três fontes seladas (Cd-109, Fe-55 e Am-241) para gerar raios X.

APPOLONI *et al.*, (2007) desenvolveram um sistema portátil de fluorescência de raios X (XRF) para investigar pigmentos de uma pintura chamada de “the woodman” atribuída a Gainsborough. O sistema que é constituído por um detector do tipo Si-PIN

XR-100CR da Amptek , um tubo de raios X com ânodo de Ag (operando a 17 kV e 13 μ A) e um sistema mecânico que possibilita movimentos angulares nos eixos XYZ.

MELQUIADES *et al.* (2007) utilizaram um sistema portátil de EDXRF composto de um detector Si-PIN da Amptek e um tubo de raios X com ânodo de Ag, da Moxtek Inc., operando 28 kV e uma corrente de 20 μ A. Este sistema foi aplicado na determinação de traços de materiais pesados em amostras de água.

No próximo capítulo os aspectos teóricos envolvidos neste trabalho serão discutidos. No capítulo IV, o desenvolvimento e caracterização do sistema portátil de XRF serão apresentados. O capítulo V apresenta os resultados obtidos em cada fase do trabalho. No capítulo VI, estes resultados são discutidos, as conclusões são apresentadas e novos trabalhos são sugeridos.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1. A Fluorescência de Raios X

O método de Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica rápida e amplamente utilizada em análise elementar para determinações qualitativas e quantitativas, não destrutiva e adequada para o estudo de elementos presentes nos materiais. Ocorre através do efeito fotoelétrico, quando fótons de raios X interagem com os elétrons orbitais de um átomo. Neste processo, um elétron (fotoelétron) é ejetado de um orbital mais interno, criando uma vacância e gerando um arranjo eletrônico instável (Fig 3.1). Em busca do equilíbrio eletrônico, um elétron mais externo preenche a vacância deixada, realizando um salto quântico (Fig 3.2). A diferença de energia entre os dois orbitais, é liberada através de um fóton de raios X característico, e apresenta uma energia específica para cada elemento químico.

Quando um elétron é ejetado do nível K($n = 1$), por exemplo, a vacância gerada poderá ser preenchida por um elétron do nível L($n = 2$), originando, por sua vez, uma vacância neste nível, este processo dará origem a um fóton da linha K_{α} . A vacância no nível L, da mesma forma, poderá ser preenchida por um elétron do nível M($n = 3$), este processo dará origem a um fóton da linha K_{β} , deixando uma vacância neste outro, que, por sua vez, será preenchida por um elétron do nível N($n = 4$). A cada nova transição a vacância será deslocada para um nível de menor energia. Atingindo a banda de valência, que corresponde ao nível energético mais baixo, a vacância será finalmente preenchida

por um elétron-livre e o átomo retornará ao seu estado fundamental. A transição denominada K_{α} representa a radiação X liberada após o preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron do nível L e K_{β} origina-se da ocupação da camada K por um elétron da nível M, e assim sucessivamente. Desta forma, surgem as chamadas linhas de emissão: K, L, M e etc.

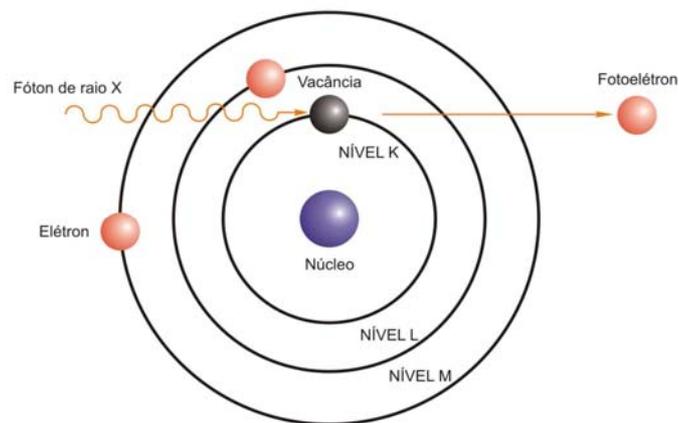


Figura 3.1 –Interação de fótons de raios X com um elétron do nível K.

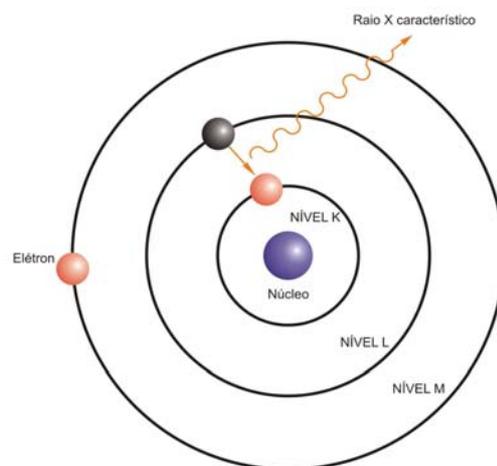


Figura 3.2 – Liberação de raios X característicos.

III.1.1. Linhas de emissão

A energia dos fótons de raios X emitidos a partir destas transições entre estados quânticos, que apresentam uma energia característica para cada elemento químico, formam o espectro de raios X característico.

A energia dos fótons emitidos será igual à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos. Por exemplo, a transição entre um elétron do subnível L_3 para o nível K, resulta na emissão de fótons K- L_3 . A energia destes fótons é expressa da seguinte forma:

$$E_{K-L_3} = E_K - E_{L_3} \quad (3.1)$$

Se a transição é do subnível M_3 para o nível K, temos a emissão de fótons da linha K- M_3 , com energia:

$$E_{K-M_3} = E_K - E_{M_3} \quad (3.2)$$

As transições entre estados quânticos são representadas em termos de um diagrama de níveis de energia. A figura 3.3 (ANJOS, 2000) mostra, um esquema, das principais linhas de emissão até $n = 4$.

Para que ocorra uma transição entre dois estados quânticos é necessário que um elétron seja liberado do átomo. Este fenômeno somente acontece quando a energia da radiação incidente que excita o átomo seja igual (f_c) ou superior à energia de ligação deste elétron ao átomo.

III.1.2 – A Probabilidade de Excitação

A fração da radiação incidente causa a emissão de uma determinada linha de raios X característico, que é determinada por uma probabilidade de excitação; sendo dada pelo produto de três outras probabilidades:

$$P_{E_1} = P_{\text{nível}} \cdot P_{\text{linha}} \cdot P_{\text{fluorescência}} \quad (3.4)$$

Onde:

$P_{\text{nível}}$: é a probabilidade que a radiação incidente retire elétrons de um dado nível quântico. Pode ser o nível K, L, M, N, O....., etc;

P_{linha} : é a probabilidade que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série. Para um elétron retirado do nível K podemos ter as seguintes transições do nível L : K-L₂ e K-L₃;

$P_{\text{fluorescência}}$: é a probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X ao invés de elétron Auger, a partir de uma transição realizada entre dois estados quânticos.

III.1.3 – A Razão de Salto/Absorção

A probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons, preferencialmente, de um dado nível, do que elétrons de qualquer outro nível está relacionada com a fração da radiação que é absorvida naquele nível.

$$p_{\text{nível}} = \frac{\text{absorção da radiação num nível específico}}{\text{absorção da radiação em todos os níveis}} \quad (3.5)$$

no caso do nível K, tem-se:

$$p_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad (3.6)$$

onde:

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots} \quad (3.7)$$

τ_K é a seção de choque para o efeito fotoelétrico.

r_K é a razão de salto/absorção. É definida em função da seção de choque de absorção fotoelétrica.

Na prática, a razão salto/absorção é calculada através da seguinte relação:

$$r = \frac{\tau_{E_{\text{absorção}}} - \Delta E}{\tau_{E_{\text{absorção}}} + \Delta E} \quad (3.8)$$

Na equação 3.8, ΔE é qualquer pequeno valor próximo de zero. Isto é, r é a razão entre o valor máximo $\tau_{\text{max.}}$ e o valor mínimo $\tau_{\text{min.}}$, na descontinuidade da absorção fotoelétrica de uma linha característica que está sendo medida. A Figura 3.4 (ANJOS, 2000) mostra, uma curva de absorção fotoelétrico e a forma de calcular a razão salto/absorção.

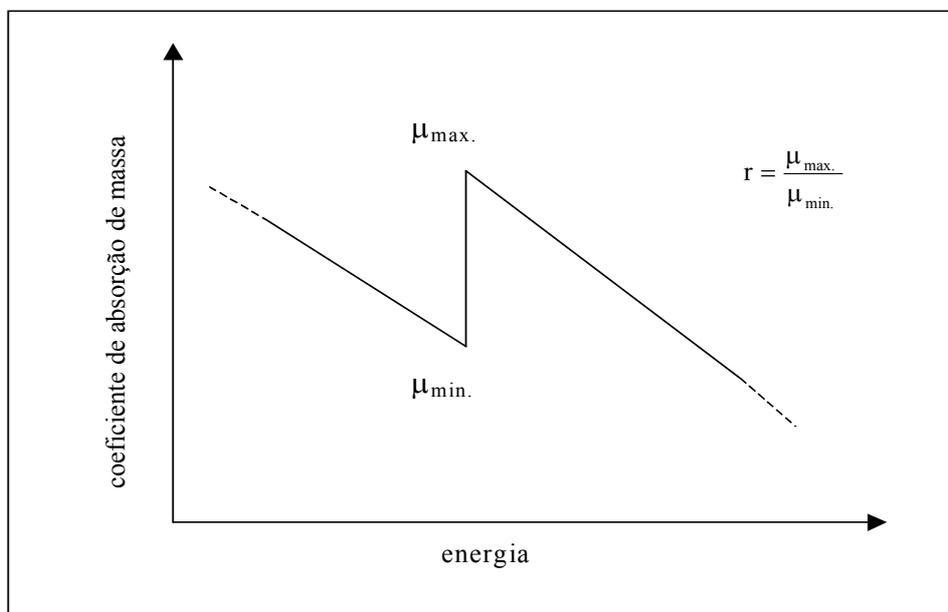


Figura 3.4 – A razão salto/absorção

Os valores da razão salto/absorção para as linhas L_1 , L_2 , L_3 , M_1 , M_2 ,...etc. são calculados da mesma forma. Valores de p_K e p_L são listados no apêndice A.

III.1.4 – A Intensidade Relativa das Linhas de Raios X Característicos

A probabilidade que uma determinada linha específica seja emitida dentro de uma série é dada pela intensidade relativa entre a linha específica e o restante das linhas na série. Assim, a probabilidade que a linha K-L_{2,3} seja emitida em relação as outras linhas K é dada por:

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{\sum I_{\text{todas as linhas K}}} \quad (3.9)$$

Resultados experimentais mostram que a linha K-L₃ é, aproximadamente, duas vezes mais intensa que a linha K-L₂. Normalmente a intensidade relativa para linha K-L_{2,3} é dada por:

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{I_{K-L_{2,3}} + I_{K-M_3}} \quad (3.10)$$

As outras linhas podem ser desprezadas porque suas intensidade são muito baixas.

Da mesma forma, a probabilidade que a linha L₃-M_{4,5} seja emitida em relação as outras linhas L é dada por:

$$f_{L_3-M_{4,5}} = \frac{I_{L_3-M_{4,5}}}{\sum I_{\text{todas as linhas L}}} \quad (3.11)$$

No apêndice A lista-se as intensidades relativas para as linhas K-L_{2,3} e L₃-M_{4,5}.

III.1.5 – O Rendimento de Fluorescência

O rendimento de fluorescência pode ser definido como sendo o número de raios X efetivamente emitidos em relação aos números de lacunas produzidas em um dado orbital. A liberação do elétron orbital leva o átomo a um estado excitado. As lacunas são preenchidas por elétrons de níveis mais energéticos. A energia na transição pode ser liberada de dois modos: como um fóton na forma de fluorescência de raios X e como um elétron na forma de elétron Auger (o efeito Auger). Neste caso, o fóton liberado é reabsorvido dentro do átomo por um outro elétron. Este elétron é liberado do átomo com uma energia igual a diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação do elétron.

A produção dos elétrons Auger é mostrado na Fig.3.5.

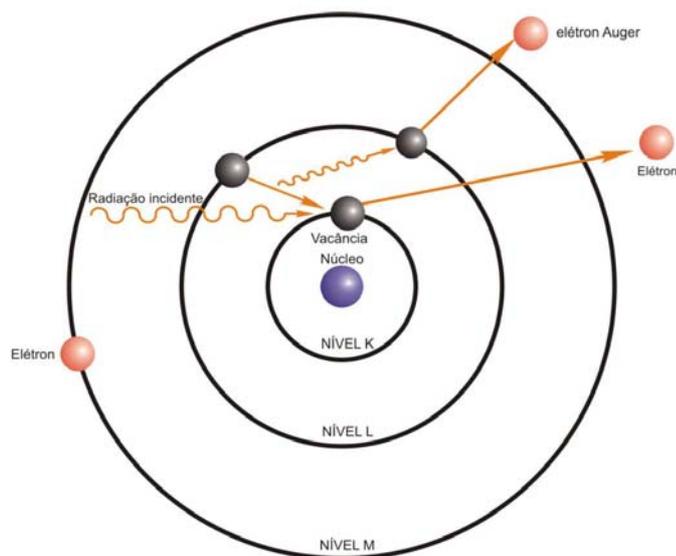


Figura 3.5 – A produção de elétron Auger.

Uma importante consequência na emissão de elétrons Auger é o fato que o número de raios X característicos produzidos é menor do que o esperado.

O rendimento de fluorescência ω pode ser representado por

$$\omega = \frac{n_s}{n_p} \quad (3.12)$$

$$n_p = n_s + n_A \quad (3.13)$$

Onde:

n_s é o número de fótons produzidos como fluorescência de raios X;

n_p é o número de fótons que são produzidos devido as vacância nos níveis e subníveis atômicos;

n_A é o número de fóton que são reabsorvidos dentro do átomo, produzindo elétrons Auger.

O rendimento de fluorescência para linha K é dado pelo número de fótons n_K emitidos como fluorescência de raios X, para todas as linhas K, dividido pelo número de fótons criados N_K devido as transições entre os estados quânticos. Assim, tem-se:

$$\omega_K = \frac{n_{K-L_3} + n_{K-L_2} + n_{K-M_3} + \dots}{N_K} = \frac{\sum n_K}{N_K} \quad (3.14)$$

Do mesmo modo, é possível obter-se o rendimento de fluorescência ω_L para as linhas L, neste caso teremos três diferentes valores: ω_{L_1} , ω_{L_2} e ω_{L_3} . O apêndice A lista uma série de valores para o rendimento fluorescente para as linhas K e L. A Figura 3.6 (ANJOS ,2000) mostra o rendimento de fluorescência para linhas K e L em função do número atômico.

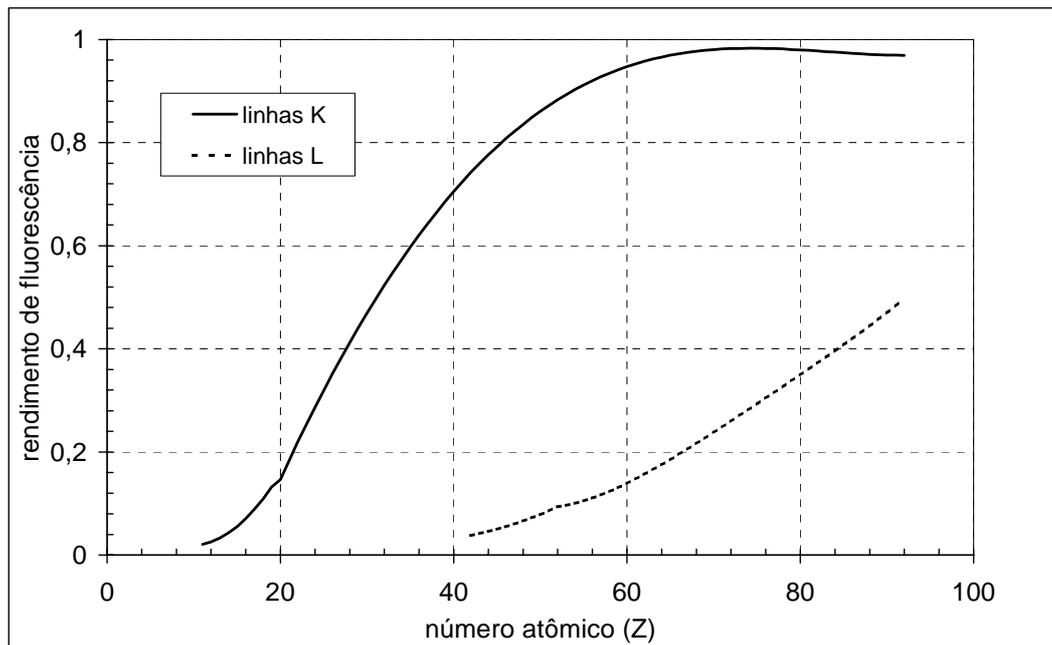


Figura 3.6 – As curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L.

III.2- A Interação de Raios X com a Matéria

III.2.1 – O Coeficiente de Absorção de Massa

Quando um feixe de raios X atravessa um material, alguns fótons interagem com átomos do material. Para energias baixas (menor que 1,02 MeV) esta interação pode ser

de três tipos: absorção fotoelétrica, espalhamento coerente ou espalhamento Rayleigh e espalhamento incoerente ou espalhamento Compton.

Quando um feixe de fótons com intensidade I_0 e energia E atravessa um material puro de espessura x , a taxa de fótons que são transmitidos é dado por:

$$-dI = \mu(E) \cdot I_0 \cdot \rho \cdot dx \quad (3.15)$$

Integrando a equação 3.15 entre 0 e x , tem-se

$$I = I_0 \cdot \text{EXP} \cdot (-\mu(E) \cdot \rho \cdot x) \quad (3.16)$$

onde:

$\mu(E)$: é o coeficiente de absorção de massa do material para energia E ;

ρ : é a densidade do material.

O coeficiente de absorção de massa é representado por três processos, diferentes, de interação do raios X com o material:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{\text{inc.}}(E) + \sigma_{\text{coe.}}(E) \quad (3.17)$$

Onde:

$\tau(E)$: é o coeficiente de absorção de massa fotoelétrica;

$\sigma_{\text{inc.}}(E)$: é o coeficiente de absorção de massa para espalhamento incoerente;

$\sigma_{\text{coe.}}(E)$: é o coeficiente de absorção de massa para espalhamento coerente.

Se o material absorvedor for um composto ou uma mistura, o coeficiente de absorção de massa $\mu(E)$ pode ser avaliado como uma média ponderada de cada elemento da mistura.

$$\mu(E) = \sum_i^n W_i \mu_i(E) \quad (3.18)$$

onde:

$$\sum_i^n W_i = 1 \quad (3.19)$$

III.2.2 – A Absorção Fotoelétrica

Na absorção fotoelétrica, um fóton da radiação incidente é absorvido por um elétron orbital (ligado). Como consequência, o elétron é liberado do átomo com uma energia E_e dada por:

$$E_e = h\nu - E_B \quad (3.20)$$

onde:

$h\nu$: é a energia do fóton;

E_B : é a energia de ligação do elétron.

Com a liberação do elétron do átomo, há o aparecimento de uma vacância. Esta vacância representa uma situação de instabilidade atômica. Um outro elétron, num orbital mais externo, realizará uma transição para ocupar esta vacância, conseqüentemente, ocorrerá a emissão de raios X característicos ou emissão de elétron Auger, para o átomo retornar ao seu estado de estabilidade.

III.2.3 – O Espalhamento Coerente

O espalhamento coerente é um processo em que os fótons com energia E_0 interagem com elétrons orbitais do átomo e são espalhados elasticamente, com a mesma energia E_0 , sem ionizar ou excitar o átomo (ANJOS,2000). A intensidade da radiação espalhada pelo átomo é determinada somando-se as amplitudes da radiação espalhada, coerentemente, por cada elétron atômico do átomo. Cada elétron contribui, individualmente, independentemente da seção choque. O espalhamento coerente é predominantemente em baixas energias e para materiais com elevado número atômico. A seção de choque diferencial para espalhamento coerente é dada por:

$$\frac{d\sigma_{\text{coe.}}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \cdot (1 + \cos^2(\theta)) [F(q, Z)]^2 \quad (3.21)$$

onde:

$F(q,z)$: é o fator de forma;

r_0 : é o raio clássico do elétron ($2,818 \times 10^{-13}$ cm);

q : é o momento transferido; dado por:

$$q = \frac{E(\text{eV}) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{12398} \quad (3.22)$$

III.2.4. – O Espalhamento Incoerente

O Espalhamento Incoerente ou Espalhamento Compton ocorre a partir da interação entre um fóton de energia E_0 e um elétron livre. Neste processo o fóton é totalmente absorvido. O resultado desta interação é o aparecimento de um outro fóton com energia E_c sendo espalhado numa direção θ em relação a direção do fóton original. O fóton transfere energia e momento para o elétron que recua de um ângulo φ em relação a direção do fóton incidente. A conservação de energia durante o processo de interação estabelece que (ANJOS, 2000):

$$E_0 = E_c + E_{e^-} \quad (3.23)$$

onde:

E_{e^-} é a energia do elétron após o processo de interação.

A energia do fóton espalhado, em keV, é dada por:

$$E_c = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{511}(1 - \cos(\theta))} \quad (3.24)$$

A energia cinética do elétron, em keV, devido ao recuo é:

$$E_{e^-} = E_0 \cdot \left(\frac{\left(\frac{E_0}{511} \cdot (1 - \cos(\theta)) \right)}{1 + \left(\frac{E_0}{511} \cdot (1 - \cos(\theta)) \right)} \right) \quad (3.25)$$

Quando $\theta = \pi$, ocorre a máxima transferência de energia para o elétron, e consequentemente, o fóton espalhado possui menor energia.

$$E_c(\theta = \pi) = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{511}} \quad (3.26)$$

$$E_{e^-}(\theta = \pi) = E_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{511}{2E_0}} \right) \quad (3.27)$$

Estas relações, equações 3.26 e 3.27, são importantes na detecção dos raios X devido ao espectro contínuo Compton produzido nos espectros de raios X característicos. Normalmente, todos os ângulos de espalhamento são possíveis num detector. Portanto, um espectro contínuo devido a distribuição de energia do elétron é transferido para o detector de zero até a energia máxima do elétron dada pela equação 3.27.

O espalhamento incoerente é um fator indesejado na espectrometria de raio-x devido a sua contribuição na radiação de fundo presente no espectro de fluorescência e consequentemente aumentando o limite de detecção.

A distribuição angular para espalhamento incoerente de fótons pode ser calculada através da fórmula de Klein-Nishina (ANJOS, 2000). A fórmula de Klein-Nishina representa a seção de choque diferencial que descreve a probabilidade do espalhamento incoerente por ângulo sólido, de fóton individual, por elétron livre.

$$\frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left[\left(\frac{1}{(1 + \alpha(1 - \cos(\theta))^2)} \right) \left(1 + \cos^2(\theta) + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos(\theta))^2}{(1 + \alpha(1 - \cos(\theta)))} \right) \right] \quad (3.28)$$

$$\alpha = \frac{E_0}{511} \quad (3.29)$$

A seção de choque diferencial para espalhamento incoerente é:

$$\frac{d\sigma_{inc.}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} \cdot S(q, Z) \quad (3.30)$$

$S(q, Z)$: é a função espalhamento incoerente.

A função de espalhamento incoerente ($S(q, Z)$) é a primeira aproximação para calcular a seção de choque diferencial para o espalhamento incoerente por elétrons ligados.

III.2.5 – A análise quantitativa por fluorescência de Raios X

Para chegar a uma relação entre a intensidade da radiação fluorescente e a concentração W_i de um elemento i numa amostra (De Boer, 1990); admite-se que a amostra é homogênea (a distribuição dos elementos i é uniforme em todo o volume da amostra), possui densidade ρ_M e uma espessura D . Ela é composta por n elementos com diferentes concentrações W_i ($i = 1, \dots, n$).

Quando um feixe de radiação colimado (raios X ou gama) com energia E_0 e intensidade I_0 atinge a amostra em um ângulo θ_1 em relação a sua superfície, a intensidade da radiação fluorescente I_i , de um elemento i , produzida numa camada dx a uma profundidade x , e que alcança o detector numa direção θ_2 em relação à superfície da amostra, Figura 3.7 (ANJOS, 2000), é o produto de seis fatores:

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = (I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2) \cdot \left[\tau_i(E_0) \cdot \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \cdot \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \cdot \varepsilon(E_i) \cdot \left[\text{EXP} \left(-\mu_M(E_0) \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\theta_1)} \right) \right] \left[\text{EXP} \left(-\mu_M(E_i) \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\theta_2)} \right) \right] \cdot dx \quad (3.31)$$

Onde:

I_0 : intensidade da radiação incidente;

Ω_1 : é o ângulo sólido relativo à fonte;

Ω_2 : ângulo sólido relativo ao detector;

E_0 : energia do feixe incidente;

E_i : energia do feixe emergente;

$\tau_i(E_0)$: seção de choque para o efeito fotoelétrico;

$\omega_{i,K-L2,3}$: rendimento de fluorescência;

$f_{i,K-L2,3}$: probabilidade de emissão da linha K-L2,3;

$\epsilon(E_i)$: é a eficiência do detector para a energia da radiação fluorescente emitida pelo elemento i ;

$\mu_M(E_0)$: é o coeficiente de absorção de massa da amostra para energia E_0 dos fótons da radiação incidente;

$\mu_M(E_i)$: é o coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia da radiação fluorescente (E_i) produzida por um elemento i na amostra.

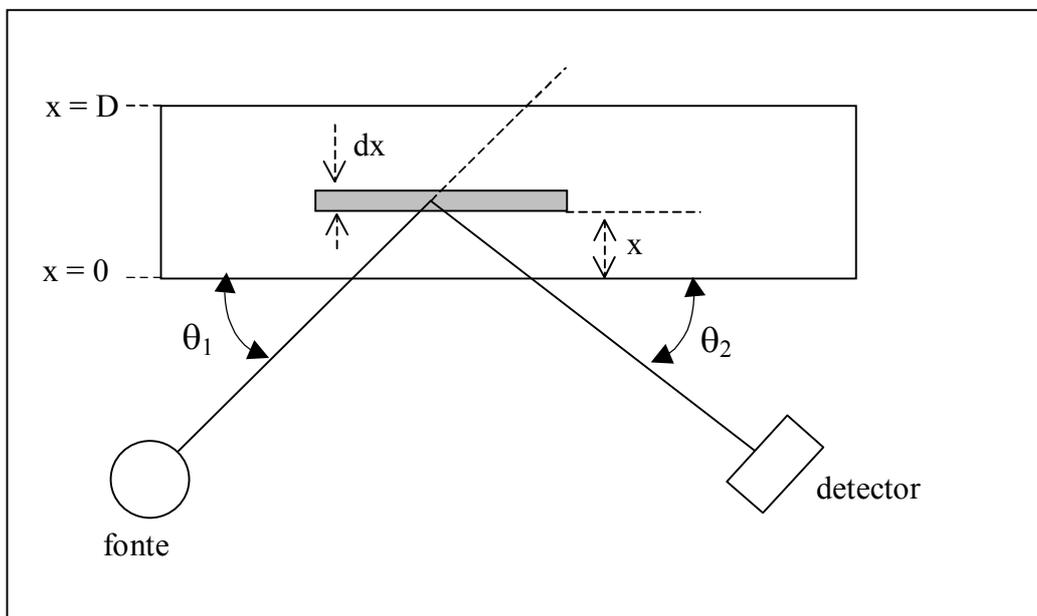


Figura 3.7 – Geometria utilizada na dedução das equações de fluorescência de raios X (ANJOS, 2000).

Os parâmetros físicos que são responsáveis pela produção de fluorescência de raios X podem ser agrupados em um único termo.

$$K_i = \left[\tau_i(E_0) \cdot \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \cdot \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \quad (3.32)$$

Na equação 3.32 o termo K_i é denominado de constante dos parâmetros fundamentais e depende apenas das propriedades físicas da produção de fluorescência de raios X. O apêndice A mostra os valores de $\omega_{i,K-L_{2,3}}$, $f_{i,K-L_{2,3}}$ e $\left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right)$ para vários elementos.

Os termos I_0 , Ω_1 e Ω_2 são constantes que não dependem da concentração elementar na amostra. São função apenas da intensidade da fonte de excitação e da geometria do sistema fonte-detector. Portanto, é conveniente agrupá-los em uma outra variável. A variável G é chamada de fator de geometria de sistema.

$$G = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (3.33)$$

Os coeficientes de absorção de massa para a energia do feixe incidente (E_0) e emergente (E_i) podem ser representados por :

$$\chi_i(E_0, E_i) = \frac{\mu_M(E_0)}{\text{sen}(\theta_1)} + \frac{\mu_M(E_i)}{\text{sen}(\theta_2)} \quad (3.34)$$

A equação 3.34 pode ser entendida como um coeficiente de absorção de massa

total.

Substituindo as equações 3.32, 3.33 e 3.34 na equação 3.31, tem-se:

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = G.K_i \cdot \varepsilon(E_i) \rho_i \cdot [\text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot x)] dx \quad (3.35)$$

Integrando a equação 3.35 em toda a espessura da amostra, tem-se:

$$I_{i,K-L_{2,3}} = G.K_i \cdot \varepsilon(E_i) \rho_i \cdot \int_0^D [\text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot x)] dx \quad (3.36)$$

A intensidade da radiação fluorescente de um elemento i com concentração W_i na amostra será:

$$I_i = G.K_i \cdot \varepsilon_i(E_i) \rho_i \cdot \frac{1}{\chi_i \cdot \rho_M} \cdot [1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D)] \quad (3.37)$$

onde:

$\rho_M \cdot D$ é a densidade superficial da amostra $\left(\frac{g}{cm^2}\right)$;

$\frac{\rho_i}{\rho_M} = W_i$ é a concentração do elemento i na amostra em $\left(\frac{\mu g}{g}\right)$ ou $\left(\frac{g}{kg}\right)$.

O produto $G.K_i \cdot \varepsilon_i(E_i)$ pode ser representado por uma outra variável:

$$S_i = G.K_i \cdot \varepsilon_i(E_i) \quad (3.38)$$

O termo S_i é denominado de sensibilidade do sistema para o elemento i na amostra. É função dos parâmetros fundamentais, do fator de geometria do arranjo experimental e da eficiência de detecção. Assim a equação 3.37 pode ser rescrita como:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot \frac{[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D)]}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad (3.39)$$

A equação 3.39, ainda pode ser modificada.

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot A(E_0, E_i) \quad (3.40)$$

onde:

$$A(E_0, E_i) = \frac{[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D)]}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad (3.41)$$

Na equação 3.41, $A(E_0, E_i)$ representa o termo de absorção da radiação na amostra.

A determinação da concentração de um elemento i na amostra pode ser feita medindo-se a intensidade da radiação fluorescente, conhecendo a curva de sensibilidade do sistema e a absorção da radiação na amostra.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo apresenta-se o desenvolvimento do sistema portátil e os procedimentos para sua caracterização.

IV.1 — O sistema portátil de EDXRF

O projeto do sistema portátil previa o desenvolvimento de um protótipo para testes e posteriormente o melhoramento. O projeto foi desenvolvido usando os seguintes equipamentos: Tubo de raios X, detector Si-PIN XR-100CR, fonte de alta tensão Spellman (0 a 65 kV) e analisador multicanal modelo MCA-8000^a.

IV.1.1 — O tubo de raios X

O sistema portátil de XRF é composto de um tubo de raios X modelo TF3005 da Oxford Instruments Inc, que pode ser visto na Fig. 4.1. Para garantir a proteção radiológica, foi necessário a blindagem do tubo de raios X com uma chapa de 2 mm de chumbo, pois o mesmo possuía apenas uma fina camada de silicone, como pode ser observado na Fig. 4.2. As principais características do tubo de raios X, são mostradas na Tabela 4.1.



Figura 4.1 — Tubo de raios X modelo.TF 3005 da Oxford Instrumentes Inc.



Figura 4.2 — Tubo de raios X blindado modelo.TF 3005 da Oxford Instrumentes Inc.

Tabela 4.1 — Especificações do tubo de raios X.

ELEMENTOS	CARACTERISTICAS
Corrente máxima no anodo	0,5 mA
Voltagem máxima no anodo	30 kV
Potência	15 watt
Corrente máxima no filamento	1,5 A
Estabilidade	0,2% acima de 4 horas
Espessura da janela de Be	127 µm
Tamanho focal (nominal)	0,67 mm
Catodo	filamento de tungstênio (W)
Anodo	tungstênio (W)
Dimensões	102 mm (comprimento) 33 mm (diâmetro)
Massa	~ 200 g
Temperatura máxima de operação	55°C

IV.1.2 — O detector

O detector modelo Si-PIN XR-100CR da Amptek é resfriado termoeletricamente (efeito Peltier) e conectado com a sua fonte de alimentação (PX2T/CR) mostrado na Fig. 4.3. A Tab 4.2 apresenta as características técnicas dos elementos que compõe o detector.



Figura 4.3 — Detector modelo Si-PIN XR-100CR e PX2T/CR, Amptek.

Tabela 4.2 — Especificações detector modelo Si-PIN XR-100CR da Amptek.

ELEMENTOS	CARACTERISTICAS
Fabricante	Amptek
Modelo	XR 100CR (fotodiodo Si-PIN)
Série	N2026
Área ativa	6 mm ²
Espessura da janela de Be	25 μm
Espessura do cristal de Si	500 μm
FWHM em 5,9 keV	20 μs 145 – 165 eV 12 μs 165 – 185 eV 6 μs 175 – 210 eV

IV.1.3 — O analisador multicanal

O processamento do sinal produzido pelo módulo PX2T/CR é feito pelo analisador multicanal que separa as várias alturas de cada pulsos e transforma num sinal digital. No Projeto optamos por um MCA portátil. O MCA portátil apresenta dimensões (165 x 71 x 20 mm) e com peso de aproximadamente de 300 g.

A Figura 4.4 mostra o analisador multicanal modelo MCA-8000^a da Amptek que é conectado ao detector Si-PIN XR-100CR.



Figura 4.4 — Analisador multicanal modelo MCA-800 da Amptek.

IV.1.4 — A fonte de alta tensão

Conectado ao tubo de raios X temos a fonte de alta tensão Spellman modelo XRM-65P50, série C23776 mostrada na Fig.4.5. A função deste equipamento é fornecer a alta tensão para o tubo de raios X e conseqüentemente a produção de fótons de raios X. A fonte é capaz de operar a uma tensão de 0 a 65 kV e uma corrente de 0 a 770 μ A, entretanto, só foi possível uma variação de 0 a 30 kV, devido a ampola de raios X suportar variações de tensões até 30 kV. A alta tensão e a corrente de anodo podem ser modificadas separadamente por microcursores na parte frontal do painel de controle da fonte.



Figura 4.5 — Fonte de alta tensão.

IV.1.5 — Projeto inicial

IV.1.5.1 — O módulo da fonte de raios X-detector

O primeiro projeto do módulo do sistema portátil de XRF era constituído de uma base de alumínio, permitindo a fixação do par fonte de raios X e detector a um ângulo de 90° conforme é mostrado na Fig.4.6. A fixação do detector não garantia a mesma geometria (ângulo de 90°) no caso de uma desmontagem e montagem.

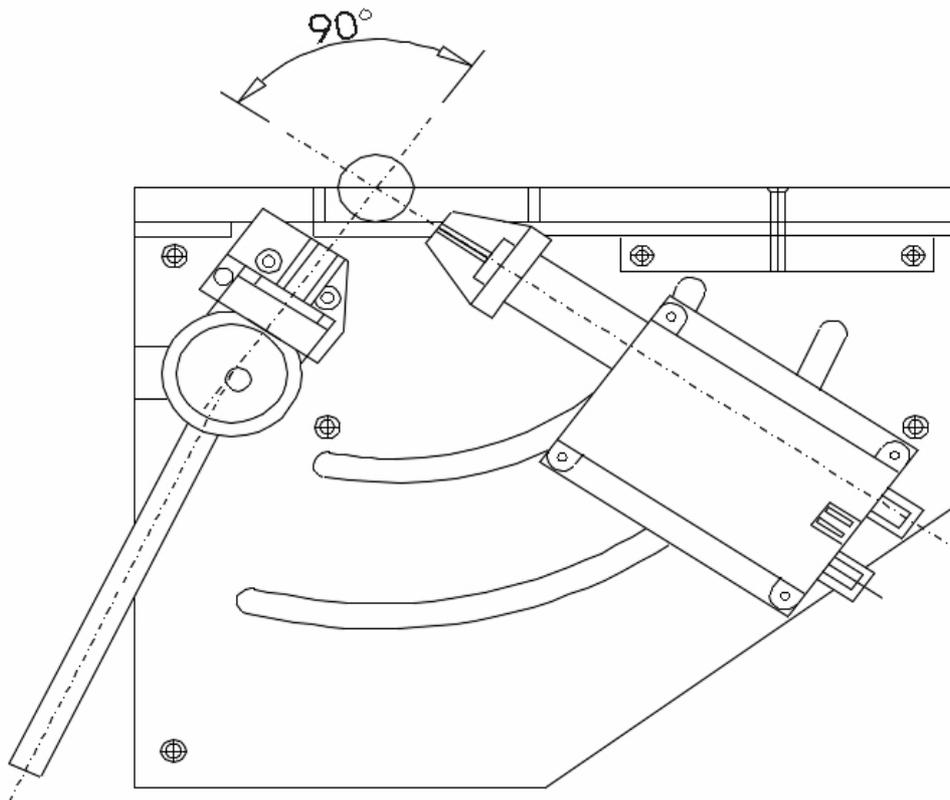


Figura 4.6 — Projeto do módulo inicial tubo-detector vista superior interna.

A fonte de raios X era posicionada transversalmente no módulo, de forma que suas extremidades ficassem expostas como pode ser visto nas Fig.4.7 e 4.8. Nestas condições, a refrigeração da fonte de raios X estava comprometida devido a falta de uma ventoinha, além disso, a mesma estava vulnerável a possíveis choques.

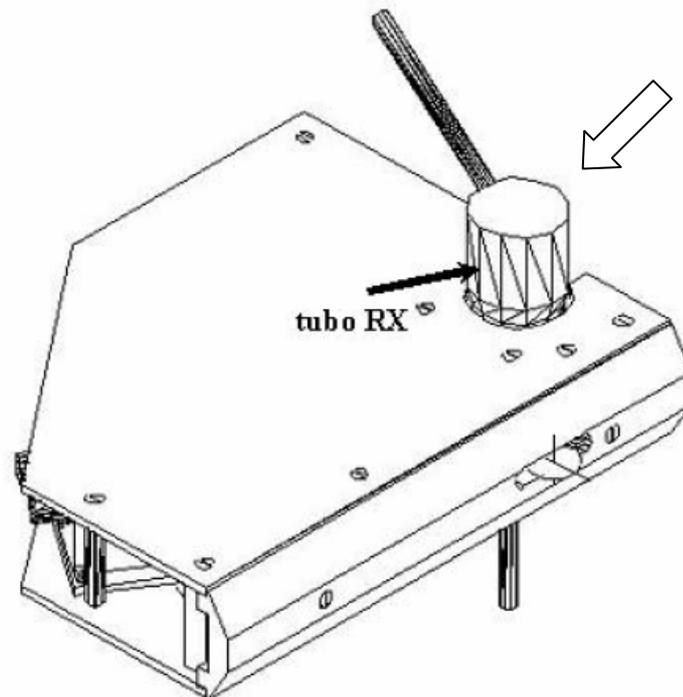


Figura 4.7 — Projeto do módulo inicial tubo-detector vista em perspectiva frontal.

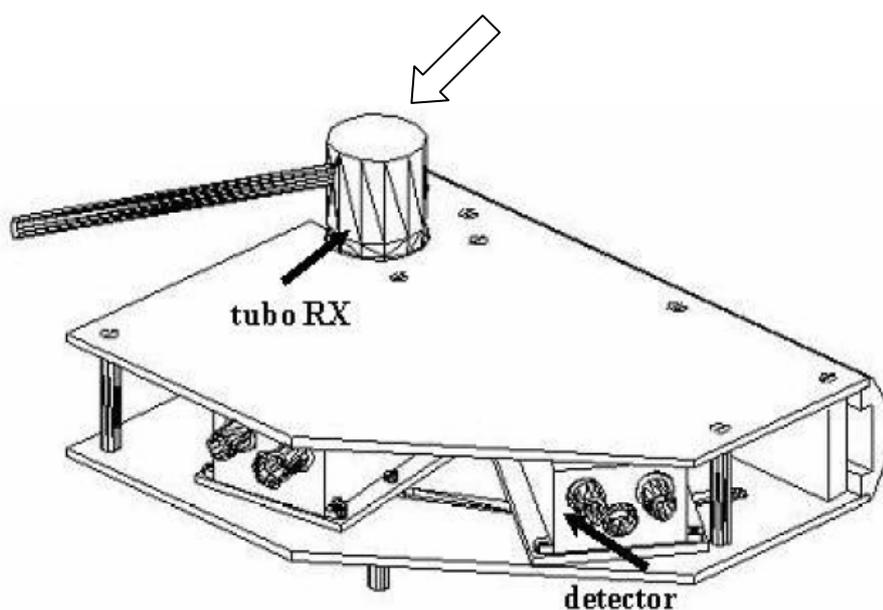


Figura 4.8 — Projeto do módulo inicial tubo-detector vista em perspectiva posterior.

Na fig. 4.9 mostra o novo posicionamento horizontal da fonte de raios X, de forma que parte dela ficasse encaixada no interior do módulo.



Figura 4.9 — Projeto do módulo inicial tubo-detector vista externa.

Ao módulo foi acrescido um feixe de laser como pode ser observado na Fig. 4.10 que garante o posicionamento da região a ser inspecionada.

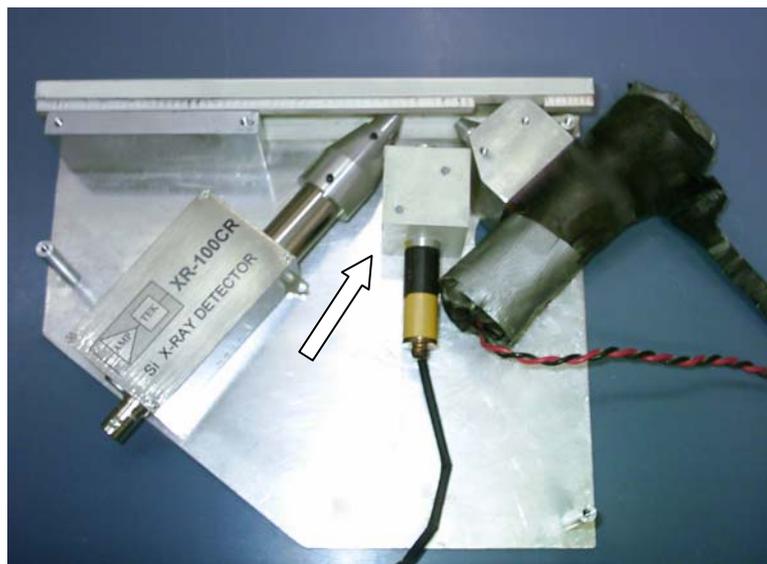


Figura 4.10 — Projeto do módulo inicial tubo-detector vista interna.

IV.1.5.2 — Sistema de colimação

A utilização da colimação se faz necessária para evitar o múltiplo espalhamento e a produção de linhas de raios X característica de materiais do arranjo experimental ou próximo dele. Desta forma foram confeccionados colimadores com diferentes diâmetros internos (Figura 4.11). Um tipo para o detector (Figura 4.11-A) e outro para a fonte de raios X (Figura 4.11-B) que consistia de um cilindro de alumínio cônico em uma das extremidades, para facilitar o posicionamento da região a ser inspecionada. O par de colimadores era embutido ao módulo como pode ser observado na Fig. 4.12, o que dificultava o estudo de peças com curvas como vasos de arte, quadros com molduras, tubulações industriais e ainda sua substituição era bastante trabalhosa e demorada.

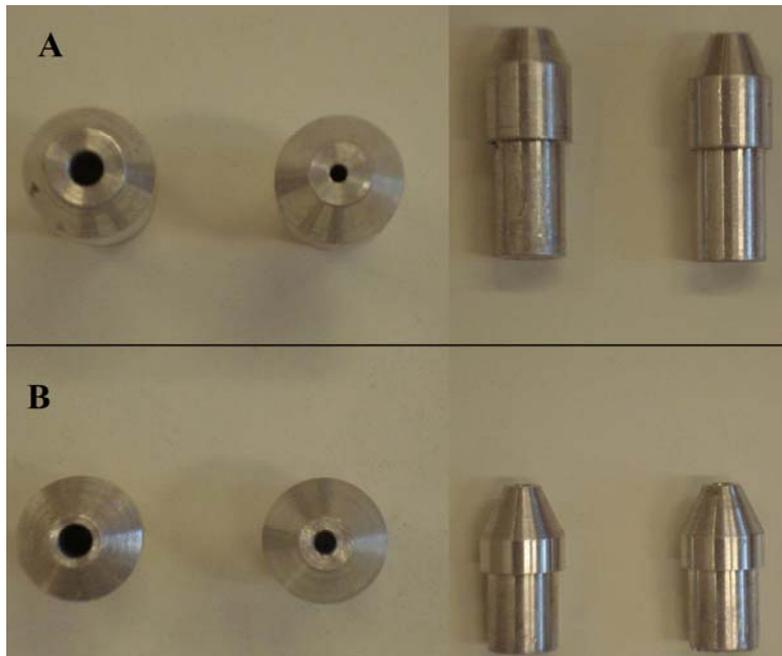


Figura 4.11 — Colimadores da fonte de raios X e do detector inicial.

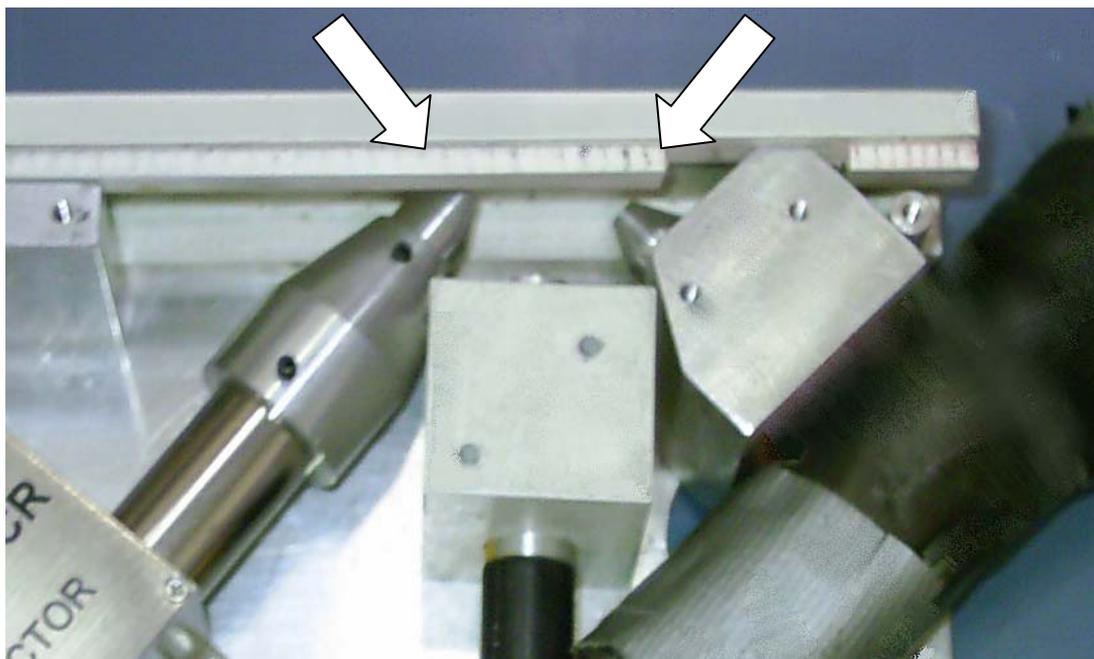


Figura 4.12 — Posicionamento dos colimadores.

IV.1.5.3 — Plataforma suporte

Para possibilitar o transporte foi necessária a confecção de uma plataforma de alumínio apoiada sobre um tripé que sustentasse o módulo e a fonte de alimentação do detector (Fig.4.13). Com a utilização do tripé tornou-se prático o transporte do módulo e o seu posicionamento em relação as peças inspecionadas, pois pode ser deslocado no eixo vertical podendo alcançar peças mais altas ou mais baixas.

Durante a utilização do sistema, observou-se que o deslocamento horizontal do módulo sobre a plataforma de alumínio (Fig.4.14), oferecia uma instabilidade e imprecisão em relação ao seu posicionamento agravado pelo peso da fonte de alimentação. Todos estes fatores poderiam comprometer a reprodutibilidade do sistema.

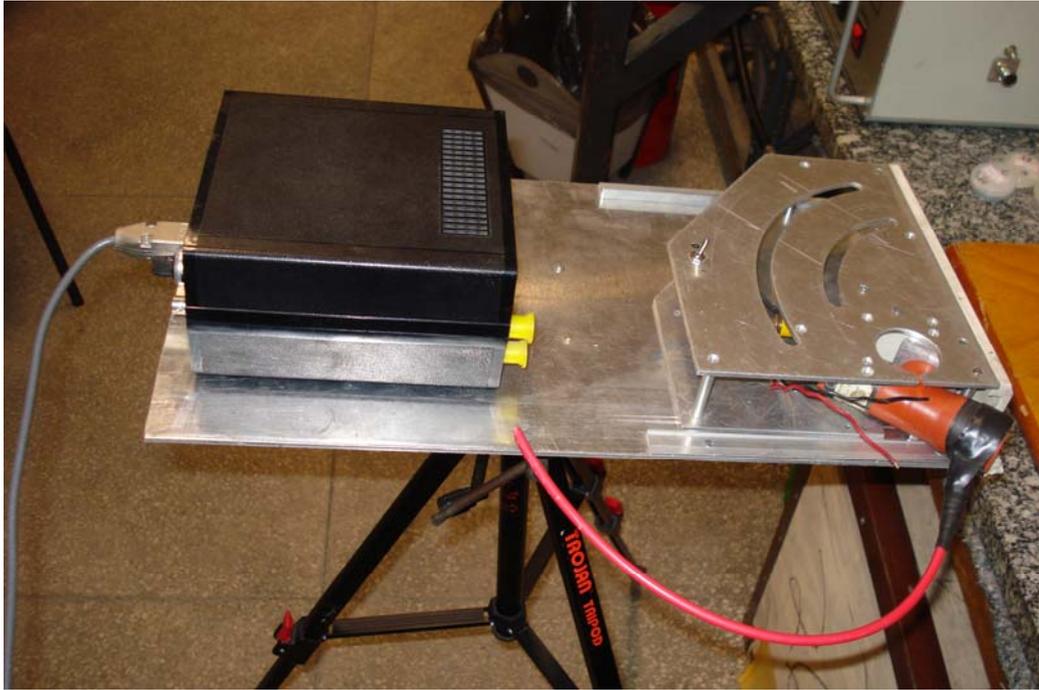


Figura 4.13 — plataforma suporte do módulo do módulo inicial.

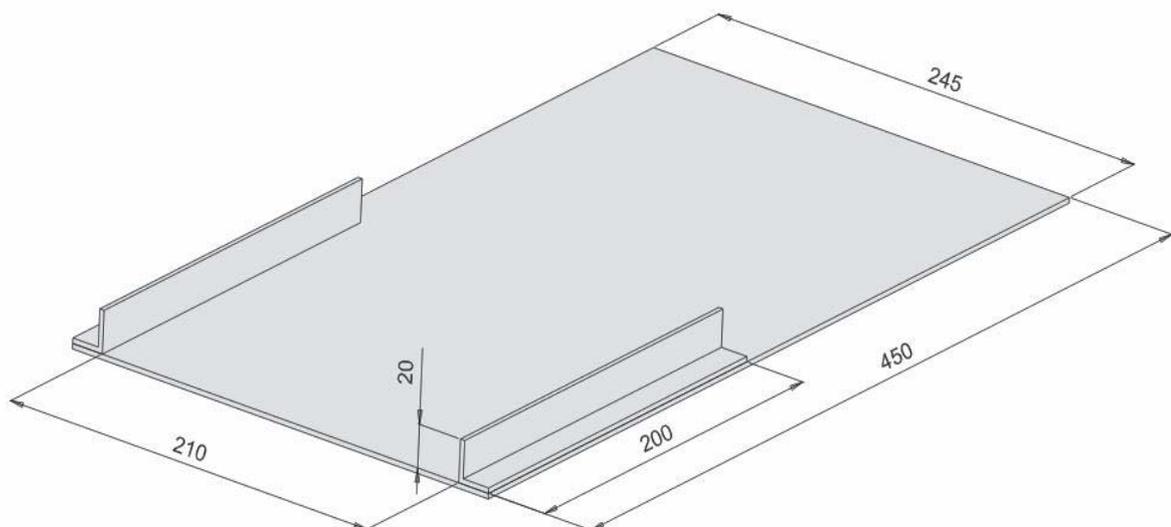


Figura 4.14 — Desenho da plataforma inicial.

IV.1.6 — Projeto final

IV.1.6.1 — O Módulo da fonte de raios X – detector

O módulo final foi construído observando-se melhorias em relação ao módulo inicial; tais como: sistema de ventilação, novo posicionamento do centro geométrico, blindagem do tubo de raios X, modificação da geometria, detector móvel, facilidade de manutenção, peças móveis e intercambiáveis, sistema fechado, nova colimação e suporte móvel.

Com o novo módulo, tanto o detector quanto a fonte de raios X são montados em uma base de PVC que permite uma geometria fixa em 60° (Figura 4.15 e 4.16). Esta mudança do ângulo de 90° para o de 60° veio proporcionar um melhor acesso à peças com formas irregulares.

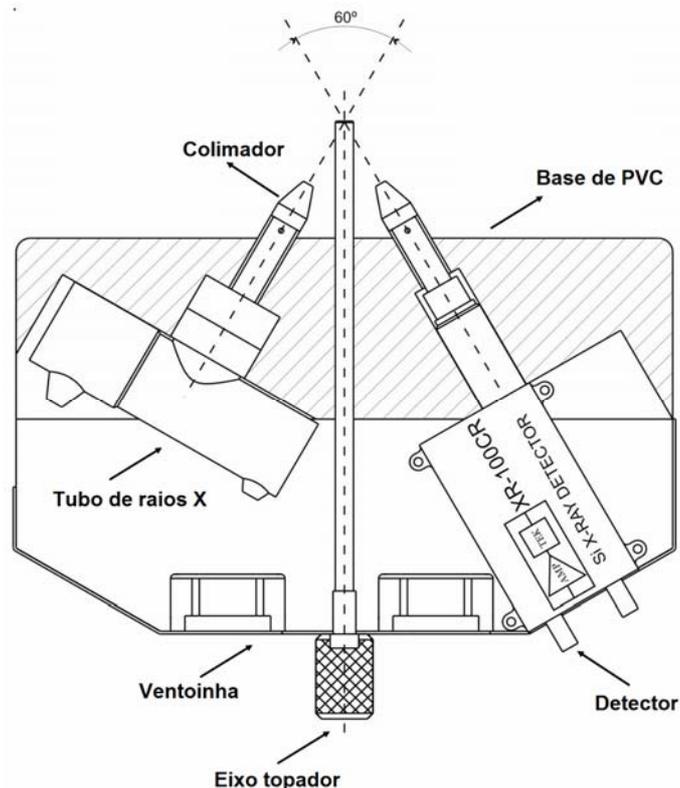


Figura 4.15 — Novo projeto do módulo fonte de raios X – detector.



Figura 4.16 — Vista superior interna da montagem do sistema fonte-detector.

A fonte de raios X e o detector não ficam mais expostos como nos projetos anteriores, o módulo em suas laterais e na parte de trás passa a ser fechado. Durante inspeções de trabalhos com obras de arte, teve-se a necessidade de arredondar as arestas frontais e quinas da parte externa do módulo (Fig.4.17).



Figura 4.17 — Vista em perspectiva da montagem do sistema fonte-detector.

O módulo apresenta dimensões reduzidas (230 mm x 40 mm x 135 mm) como pode ser visto na Fig.4.18.

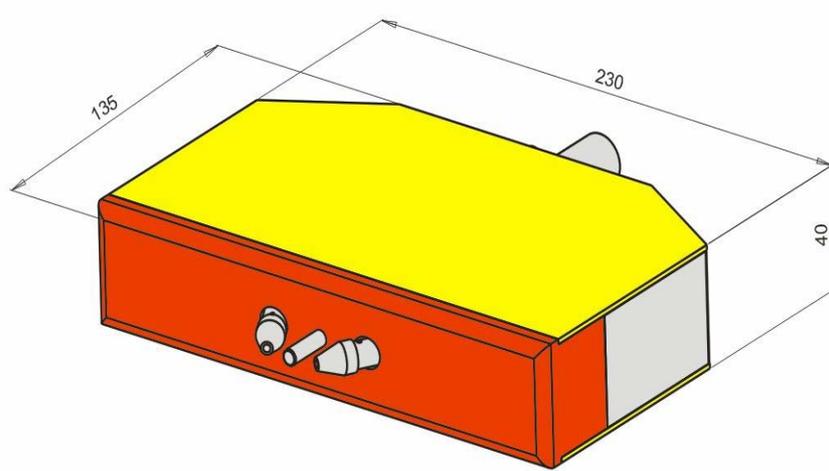


Figura 4.18 — Vista em perspectiva das dimensões do módulo fonte-detector.

O sistema de ventilação é garantido pelo auxílio de duas ventoinhas como mostra a Fig. 4.19, a fim de evitar o superaquecimento, da fonte de raios X, que tem temperatura máxima de operação de 55⁰ C. O novo módulo apresenta um sistema de alerta, com um LED amarelo, que permanece piscando quando a fonte de raios X está em operação (Fig. 4.19).

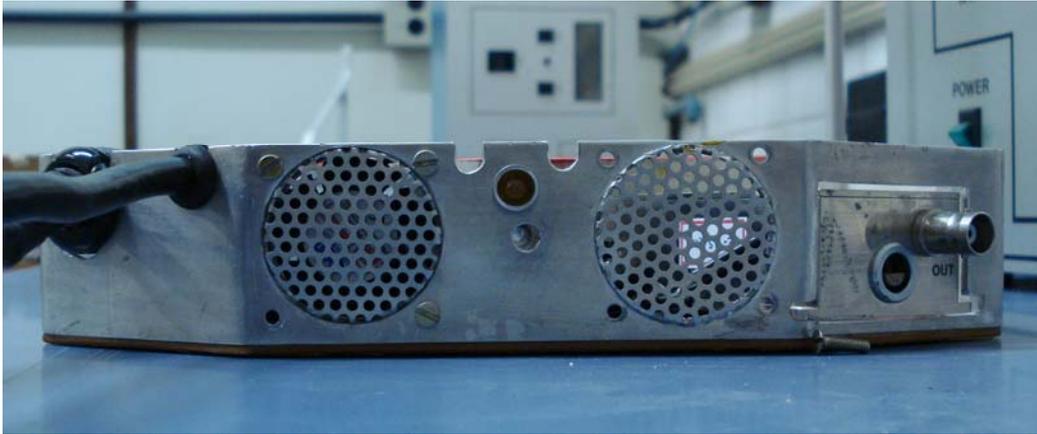


Figura 4.19 — Vista posterior da montagem do sistema fonte-detector.

A região a ser inspecionada é centralizada com auxílio de um eixo “topador” que garante a intercessão do feixe incidente (raios X provenientes da fonte de raios X) com o feixe emergente (fluorescência de raios X). O eixo topador é introduzido em um furo localizado na parte de trás do módulo. Um batente (cabeça do topador) limita o deslocamento do eixo até a região a ser inspecionada como é mostrado na Fig.4.20.



Figura 4.20 — Posicionamento do sistema fonte-detector com a amostra.

O sistema apresenta outras vantagens como o estudo em peças curvas conforme pode ser visto nas Fig.4.21 e 4.22 e ainda em quadros com moldura (Fig. 23).



Figura 4.21 — Posicionamento do sistema fonte-detector em uma chaleira.



Figura 4.22 — Posicionamento do sistema fonte-detector na tampa da chaleira.



Figura 4.23 — Posicionamento do sistema fonte-detector em um quadro.

Na Figura 4.24 mostra uma vista explodida do módulo.

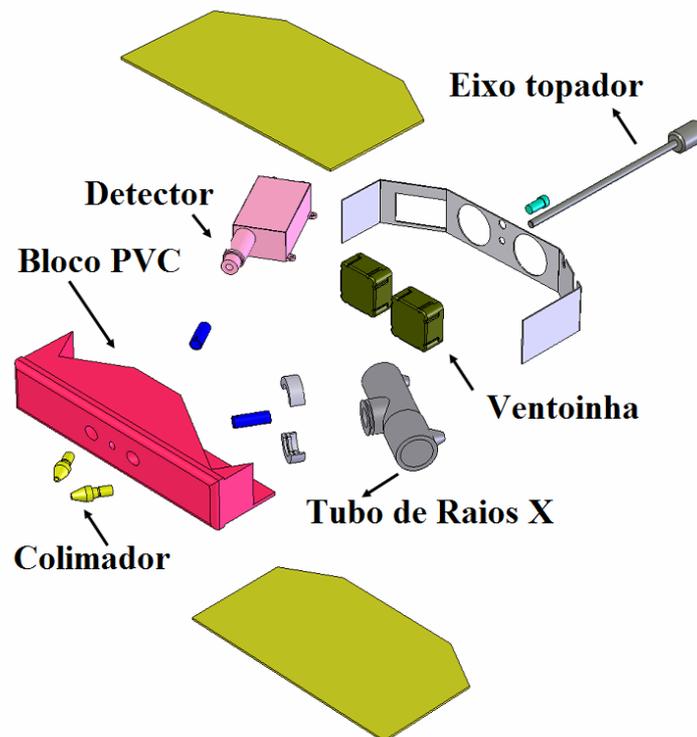


Figura 4.24 — Vista explodida do módulo fonte-detector.

IV.1.6.2 — Sistema de colimação

Para solucionar os inconvenientes já descritos no item anterior, novos colimadores foram fabricados, como pode ser observado na Fig.4.25. Os colimadores foram posicionados para fora do módulo, como é mostrado na Fig.4.26, possibilitando um melhor acesso à área a ser inspecionada. Uma outra vantagem, nesse novo projeto, é que os colimadores são iguais tanto para a fonte de raios X quanto para o detector, facilitando a sua fixação ou substituição.



Figura 4.25 — Colimação final do tubo de raios X e detector



Figura 4.26 — Detalhe da Colimação final.

Aa figuras 4.27 e 4.28 mostram o alinhamento da colimação. Onde as suas extremidades são cônicas, para garantir o cento do feixe incidente com o eixo emergente.

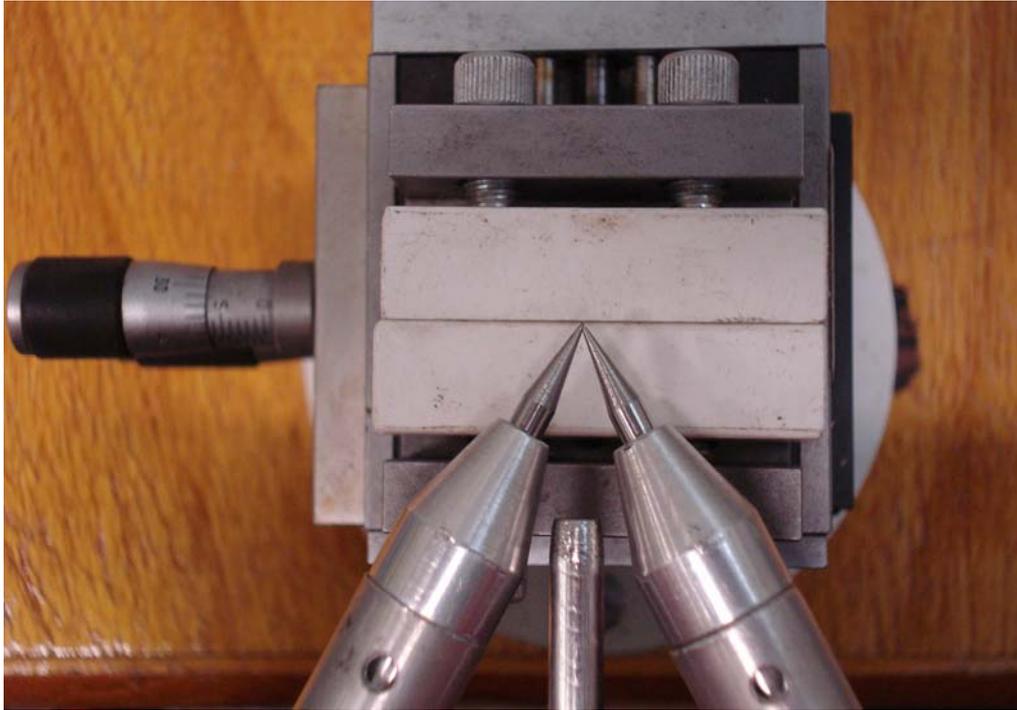


Figura 4.27 — Detalhe do alinhamento da colimação.

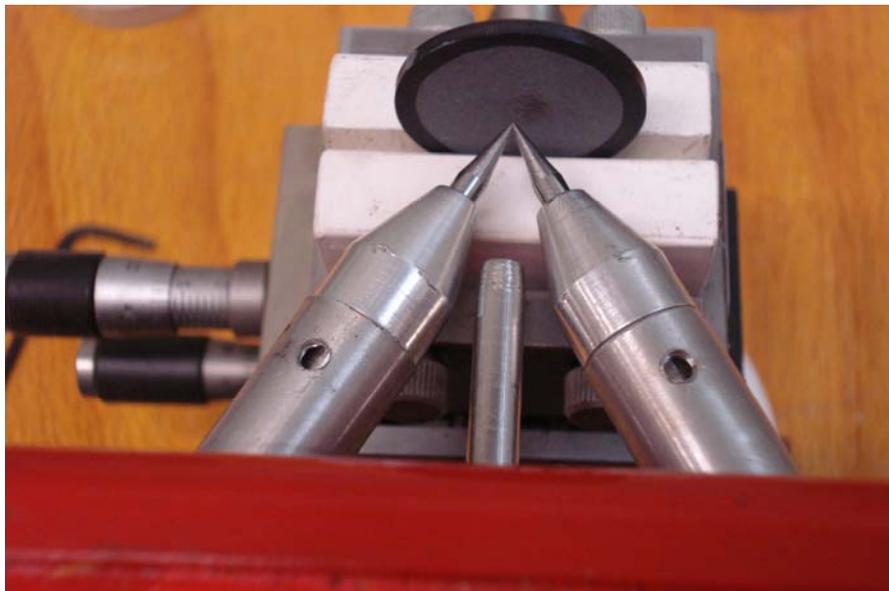


Figura 4.28 — Detalhe do alinhamento da colimação com uma amostra de referência.

IV.1.6.3 —Plataforma suporte

Para solucionar os problemas de instabilidade e posicionamento foi confeccionada uma nova plataforma, onde é acoplado somente o módulo. Esse modelo conta ainda com um suporte para cabos conforme pode ser observado na Fig. 4.29. Com este novo modelo é possível deslocar horizontalmente a plataforma, de forma mais segura e precisa, devido à utilização de um sistema fuso-porca que é acionado manualmente (Fig.4.30).



Figura 4.29 — plataforma suporte do módulo do módulo final.

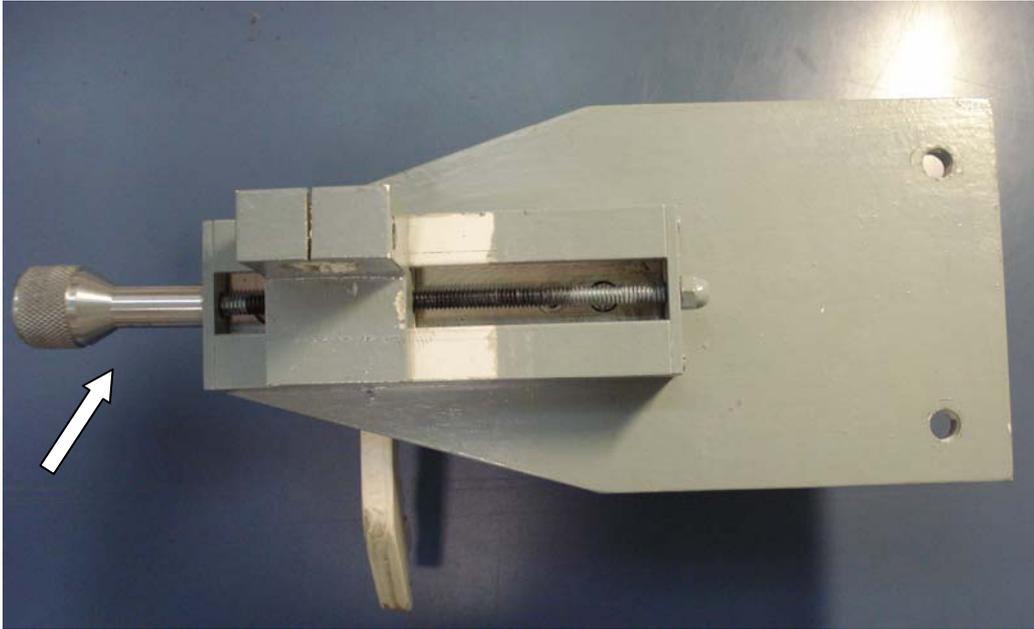


Figura 4.30 — Vista inferior do suporte final.

IV.1.7 — O arranjo experimental do sistema portátil de XRF

O arranjo experimental é formado por um detector Si-PIN modelo XR-100CR que é conectado ao seu PX2T/CR. Os pulsos de saída do PX2T/CR são enviados para um analisador multicanal MCA-8000 conectado a um computador portátil. A Figura 4.31 mostra um diagrama em blocos do sistema eletrônico de medidas e a Fig.4.32 apresenta uma foto do arranjo experimental.

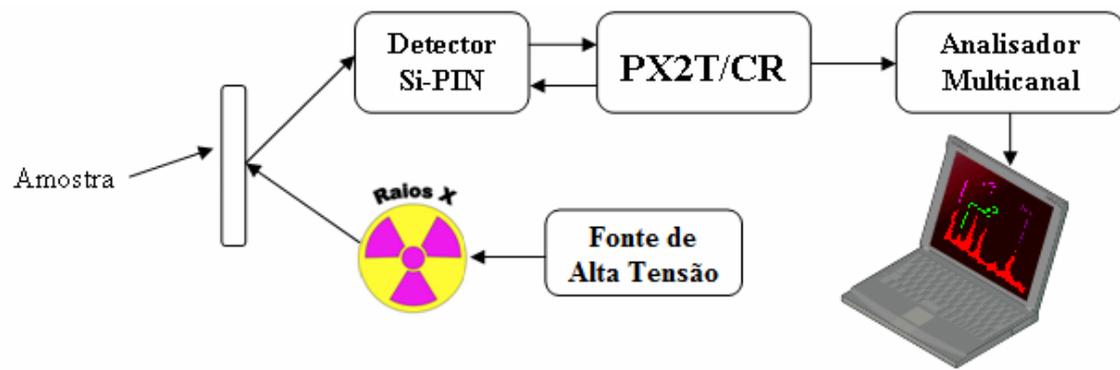


Figura 4.31 — O diagrama de blocos do arranjo experimental.



Figura 4.32 — Foto do arranjo experimental.

IV.2 — A Caracterização do Sistema

Para que o sistema funcione de maneira confiável é necessária a caracterização, que consiste em verificar as condições de operação do sistema. Foram realizadas medidas em uma amostra de referência constituída de elementos como Ti, Mn, Cu e Br. A Caracterização do Sistema foi realizada em duas condições experimentais de 10 kV - 400 μ A e 27 kV - 148 μ A. Estas condições experimentais foram escolhidas por representarem duas condições limites de operação do sistema e os valores de tensões e correntes foram escolhidos de forma a possuir a mesma potência (4 W). Utilizou-se uma colimação de 3 mm e uma amplificação 2,5. Os testes realizados foram de estabilidade do tubo de raios X, repetibilidade, Resolução do sistema, a Curva de sensibilidade, limite de detecção e verificação do centro geométrico do feixe. A caracterização foi seguida usando alguns parâmetros da metrologia (Stephanie,2002).

IV.2.1 — Estabilidade do tubo de raios X

Consiste em verificar quanto tempo o sistema demora a estabilizar. Foram realizadas 31 medidas, em intervalos de 2 minutos (sete medidas), 5 minutos (cinco medidas), 10 minutos (nove medidas) e 15 minutos (dez medidas), todas com um tempo de contagem de 100 segundos.

IV.2.2 — Repetibilidade

É definido como graus de concordância entre os resultados de medições sucessivas, de uma mesma grandeza, efetuadas nas mesmas condições. Foram realizadas 50 medidas sucessivas em um de tempo contagem de 100 segundos, para uma mesma configuração experimental.

IV.2.3 — Resolução em energia do sistema

Tem como objetivo medir a capacidade do detector em distinguir dois valores de energia próximos. A resolução em energia do sistema foi realizada em duas condições experimentais: de 10 kV - 400 μ A, os elementos medidos foram: K, Ca, Ti, Mn, Co, Ni e Cu; e para 27 kV - 148 μ A, os elementos medidos foram: K, Ca, Ti, Mn, Co, Ni e Cu, Zn, Rb, Y e Mo.

IV.2.4 – Curva de absorção

Um dos passos para o cálculo da concentração elementar de uma amostra é determinar o quanto da radiação é absorvida pela amostra obtendo-se a curva de absorção da radiação na amostra. Esta curva, normalmente obtida de forma empírica, leva ao comportamento da variação do coeficiente de absorção da amostra em função da energia da radiação, $\mu(E)$. O apêndice C apresenta a curva de absorção da amostra certificada de fígado bovino.

O método adotado foi o de transmissão de radiação. Ele tem por base a hipótese de que a absorção na amostra obedece a uma função potência do tipo (ANJOS, 2000).

$$\mu(E) = A \cdot E^B, \quad (4.1)$$

ou ainda,

$$\ln|\mu(E)| = \ln|A| + B \cdot \ln|E|. \quad (4.2)$$

Para se encontrar a expressão que relaciona a variação de μ com a mudança da energia é preciso determinar as constantes A e B. A forma mais comum de se obter estas constantes é de forma experimental.

Através de medidas de absorção da amostra realizadas utilizando-se um alvo multielementar composto por concentrações conhecidas de Ti, Mn, Cu e Sr é possível obter-se valores de coeficientes de atenuação da seguinte forma: irradiando-se o alvo é obtém-se a medida a intensidade de fluorescência (I_0) produzida por ele, em seguida uma das pastilhas é posicionada entre o alvo e o detector de forma a atenuar o feixe inicial de radiação fluorescente, obtendo-se assim I_1 .

Uma vez conhecida a densidade superficial da pastilha ($\rho_M \cdot D$), a partir da equação

$$I_1 = I_0 \cdot EXP(-\mu \cdot \rho_M \cdot D) \quad (4.3)$$

ou ainda

$$\mu = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) / \rho_M \cdot D, \quad (4.4)$$

chega-se a valores do coeficiente de atenuação para cada um dos picos do espectro, a saber K_α Sr - 14,142 keV; K_α Cu - 8,04 keV; K_α Mn - 5,895 keV; K_α Ti - 4,509 keV.

O ajuste da curva gerada pelos pontos formados por estes valores de energia e o coeficiente de atenuação calculado para cada um deles leva à curva de absorção e, conseqüentemente, à relação $\mu(E)$ que a gera.

Conhecida $\mu(E)$ pode-se calcular o coeficiente de atenuação da amostra para a energia que incide sobre ela.

IV.2.5 — A Curva de sensibilidade

Para o sistema portátil de XRF, foram calculadas as curvas de sensibilidade para as linhas K e L em duas condições experimentais - 10 kV e 400 μ A, 27 kV e 148 μ A, utilizando-se amostra de referência (padrão), em concentrações conhecidas (Tabelas 4.3 e 4.4), confeccionadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear da COPPE/UFRJ. Para a linha K, os elementos medidos foram: S, K, Ca, Ti, Mn, Co, Ni, Cu e Zn. Para a linha L foram: Ag, Sb, Ba, Pr, Nd, Sm, Gd e Dy. A curva de sensibilidade é determinada experimentalmente, através de medidas da intensidade da radiação fluorescente de um elemento i nos padrões. A sensibilidade pode ser obtida a partir da equação 3.40 descrita no item III.2.5. Assim, tem-se:

$$S_{\text{exp},i} = \frac{I_i}{A(E_0, E_i)W_i} \quad (4.5)$$

onde:

I_i é a intensidade da radiação fluorescente para um elemento i no padrão medido;

W_i é a concentração do elemento i no padrão;

$A(E_0, E_i)$ é o fator de absorção no padrão para as energias dos raios X incidentes e a energia da radiação fluorescente.

A sensibilidade é função dos parâmetros fundamentais (K_i), da eficiência de detecção ($\epsilon(E_i)$) e do fator de geometria (G). As Tabelas 4.3 e 4.4 mostram os elementos e os óxidos utilizados, os números atômicos, as concentrações das pastilhas para a linha K e L respectivamente.

Tabela 4.3 - Os padrões utilizados para obtenção das linhas K.

Composto	Número atômico	M_{pastilha} (mg)	$W_{\text{elem.}}$ (%)
K₂SO₄	16	566,2	3,28
K₂SO₄	19	566,2	7,99
CaO	20	478,7	4,98
TiO₂	22	503,6	2,03
Mn₂O₃	25	487,6	2,05
Co	27	477,3	2,06
Ni	28	463,5	2,06
Cu	29	477,0	1,98
ZnO	30	488,8	1,97

Tabela 4.4 - Os padrões utilizados para obtenção das linhas L.

Composto	Número atômico	M_{pastilha} (mg)	W_{elem.} (%)
Ag	47	490,7	1,98
Sb ₂ O ₃	51	525,4	8,06
Ba(NO ₃) ₂	56	511,1	5,07
Pr ₆ O ₁₁	59	491,4	2,05
Nd ₂ O ₃	60	498,9	0,020
Sm ₂ O ₃	62	493,1	0,021
Gd ₂ O ₃	64	491,8	0,02
Dy ₂ O ₃	66	498,1	0,02

IV.2.6 — Limite de detecção

Os limites de detecção do sistema portátil de XRF foram obtidos, utilizando-se uma pastilha de amostra certificada de fígado bovino (NIST 1577b), a partir da seguinte equação (Custódio, 2005):

$$LD = \frac{3W_i \sqrt{I_{BG}}}{I_{pico}} \quad (4.6)$$

Onde:

W_i: concentração do elemento i na amostra;

I_{BG}: intensidade da radiação de fundo (background);

I_{PICO}: intensidade da radiação para os picos correspondentes ao elemento i.

IV.2.7 — Reprodutibilidade

Mede-se o grau de concordância entre as observações feitas nas mesmas circunstâncias pelo mesmo instrumento e por cinco observadores diferentes. Representa alterações na configuração experimental para cada medida; tais como: posicionar a amostra novamente, afastar o sistema e coloca-lo na posição de medida estabelecida pelo eixo topador. Cada observador realizou 30 medidas em um tempo de aquisição de 100 segundos e o procedimento acima foi realizado em cada medida.

IV.2.8 — Verificação do centro geométrico do feixe

Tem como objetivo de verificar se o centro geométrico do feixe coincide com a taxa máxima de fluorescência de raios X. Esse teste foi realizado em condição experimental de 27 kV - 148 μ A, em um tempo de contagem de 100 segundos e utilizando a amostra de referência. A Figura 4.33 mostra o experimento. A espessura da amostra de referência é de 1,7 mm.

As varreduras foram realizadas na direção do eixo das ordenadas com passos de 100 μ m no sentido de Y positivo e Y negativo.

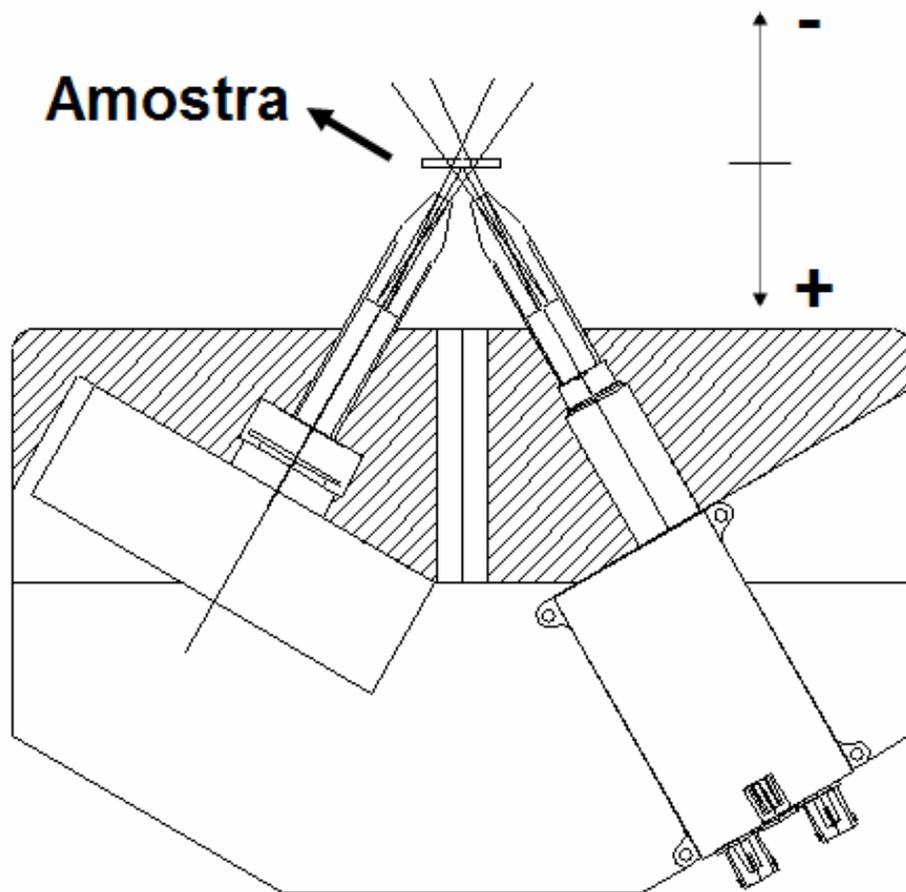


Figura 4.33 – Varreduras na verificação do centro geométrico do feixe

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Nesse capítulo apresenta-se os resultados experimentais relativos à caracterização do sistema portátil de XRF.

V.1 — Estabilidade do tubo de raios X

O sistema portátil de XRF que utiliza como fonte de excitação um tubo de raios X deve ser estável e não ter grandes flutuações que possa comprometer a análise quantitativa. Para verificar a estabilidade do tubo levantou-se uma curva de estabilidade, através de uma amostra de referência já citada anteriormente no item IV.2.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram as curvas de estabilidade do tubo de raios X para 10 kV - 400 μ A e 27 kV - 148 μ A, respectivamente. Os valores foram normalizados pelo valor médio. Para o caso da tensão de 10 kV a variação foi de 6 % considerando um intervalo de um desvio padrão em relação ao valor médio. Para 27 kV a variação foi de 2 %. flutuações menores do que 5% são aceitáveis para sistemas de EDXRF (ANJOS, 2000).

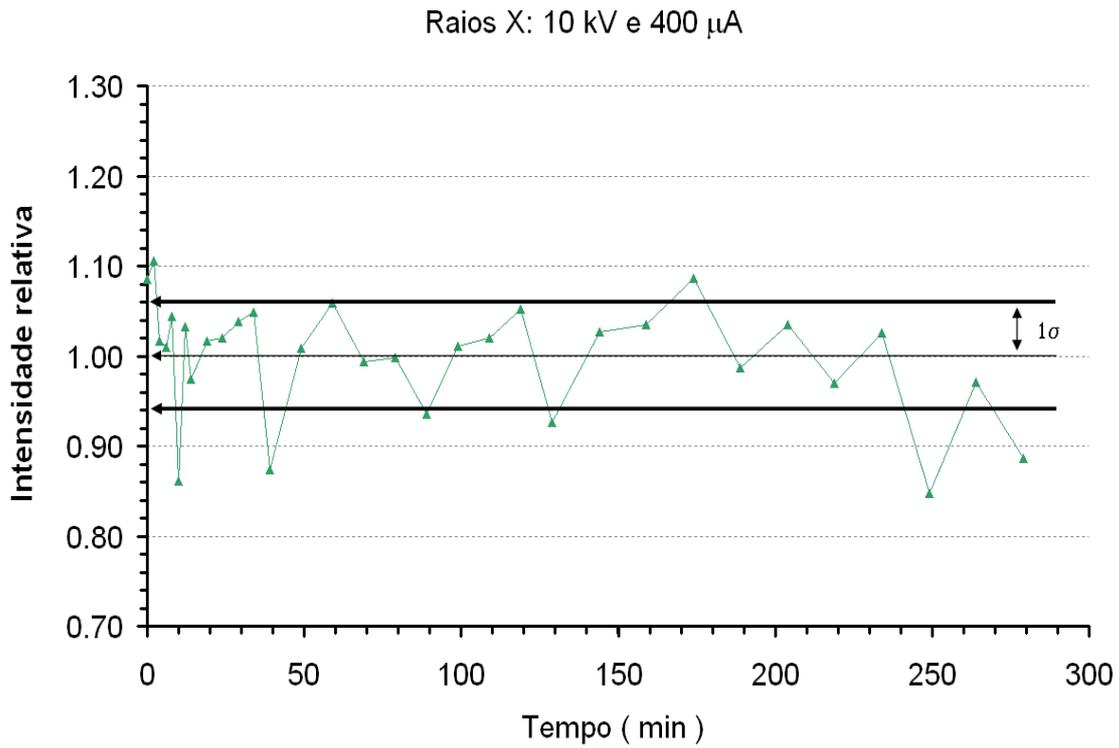


Figura 5.1 — A curva de estabilidade do tubo de raios X para 10 kV - 400 μ A.

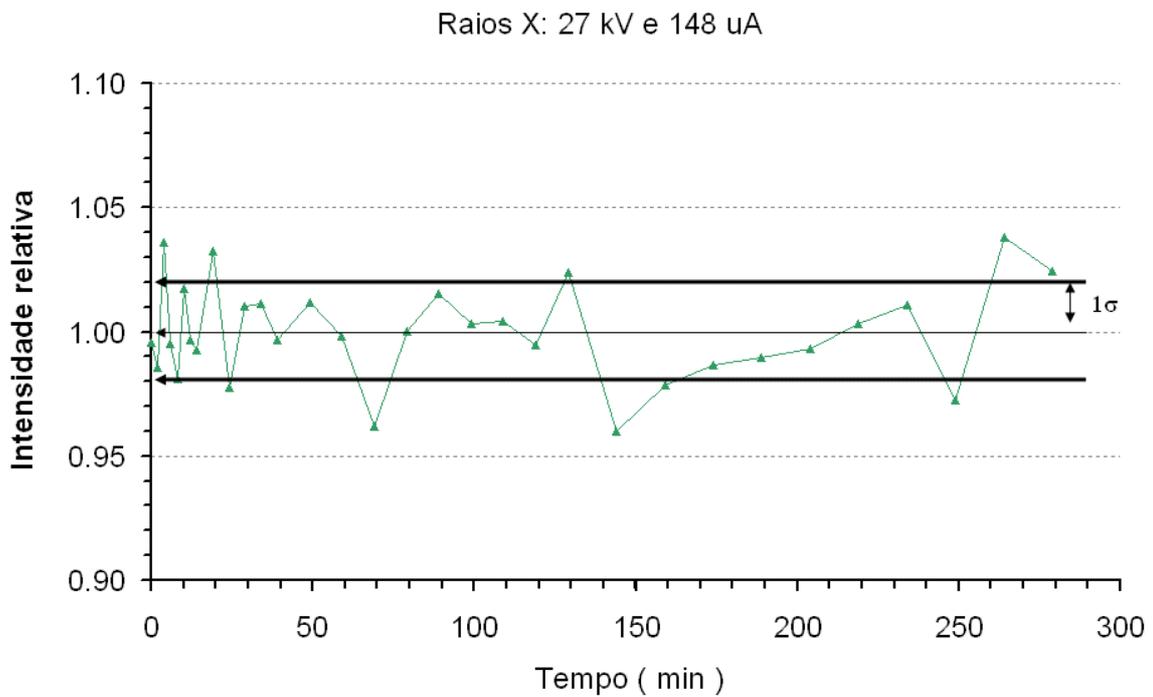


Figura 5.2 — A curva de estabilidade do tubo de raios X para 27 kV - 148 μ A.

V.2 — Repetibilidade

A seguir são apresentados os valores do teste de repetibilidade que foram realizado. As Figuras 5.3 e 5.4 mostram a curva de repetibilidade do sistema para as condições de operações de 10 kV e 27 kV.

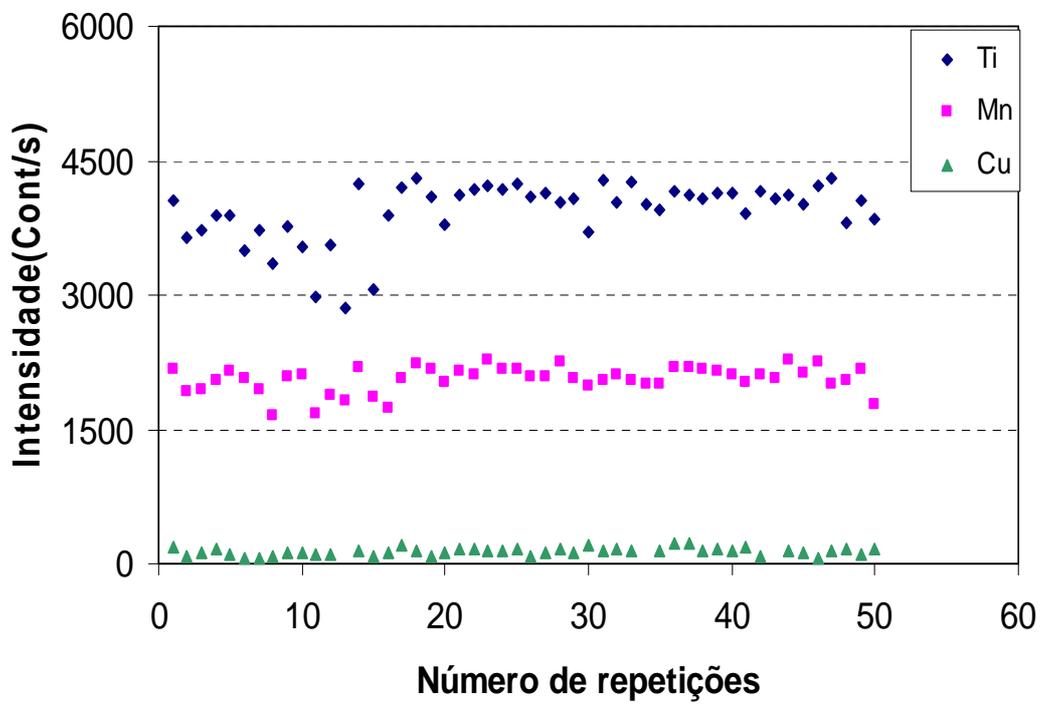


Figura 5.3 — A curva de Repetibilidade do sistema para 10 kV - 400 μ A

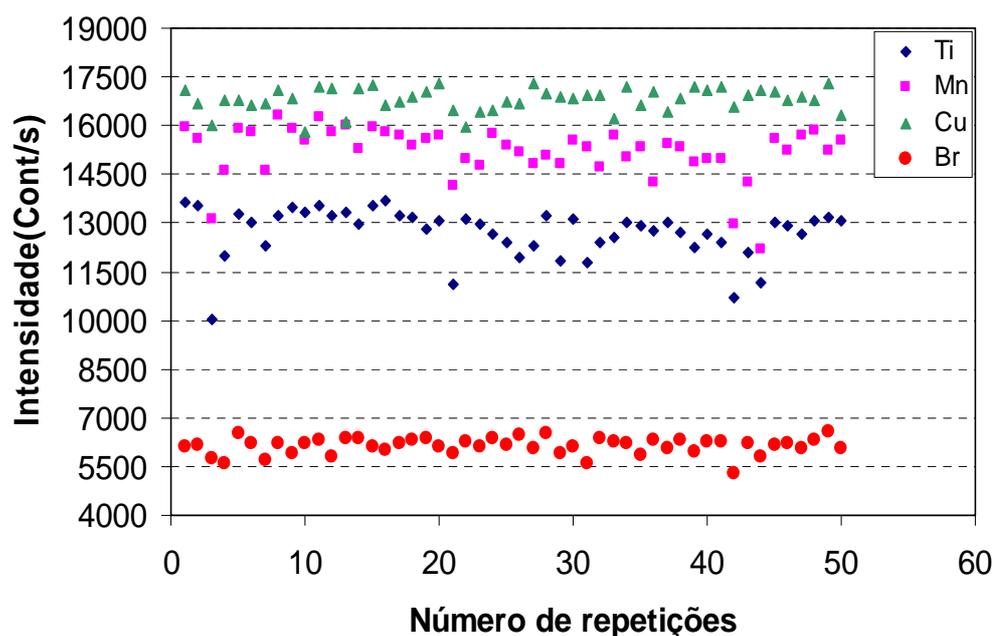


Figura 5.4 — A curva de Repetibilidade do sistema para 27 kV - 148 μ A.

O teste de repetibilidade do sistema apresentou os valores mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Valores da repetibilidade do sistema.

Estatística	10 kV - 400 μ A		27 kV - 148 μ A			
	Ti	Mn	Ti	Mn	Cu	Br
Média	3933	2060	12708	15199	16799	6132
Desvio Padrão	336	147	765	805	16837	257
Mínimo	2846	1653	10021	12212	15826	5309
Máximo	4310	2281	13706	16330	17311	6574
Intervalo de Confiança (95%)	± 96	± 42	± 217	± 229	± 104	± 73
Coefficiente de Variação	0,09	0,07	0,06	0,05	0,02	0,04

V.3 — Resolução em energia do sistema

O teste de resolução do sistema foi realizado nas condições de 27 kV - 148 μ A e apresentou os valores dados pela Tabela 5.2. A figura 5.5 mostra a relação entre a FWHM do sistema e a energia a partir dos dados da Tabela 5.2. Os pontos mostrados na figura 5.5 foram ajustados em um polinômio de grau três com $R^2 = 0,81$.

Tabela 5.2 - Resolução do sistema para 27 kV - 148 μ A.

Composto	Energia (keV)	FWHM (eV)
K₂SO₄	3,312	132
CaO	3,69	148
TiO₂	4,508	174
MnO₃	5,894	167
Co	6,924	181
Ni	7,471	172
Cu	8,04	173
ZnO	8,63	183
RbNO₃	13,373	186
N₂O₆Sr	14,14	196
Y₂O₃	14,931	221
MoO₃	17,441	202

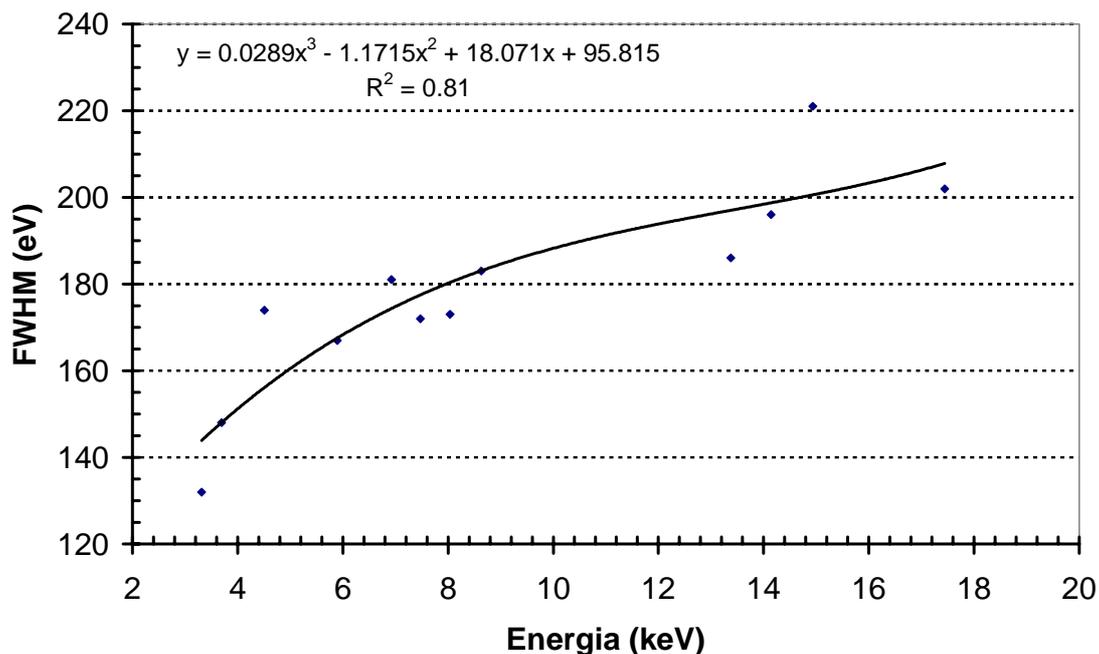


Figura 5.5 — Curva de resolução do sistema.

Para avaliar a flutuação estatística nos valores da FWHM escolhemos a amostra padrão de Co e medimos a FWHM em seis repetições. O valor do coeficiente de variação dos resultados foi de aproximadamente 4 %.

V.4 — A Curva de sensibilidade

As curvas de sensibilidade obtidas experimentalmente para as linhas K e L, nas duas condições citadas anteriormente podem ser observadas nas figuras 5.6 e 5.7. Todas as curvas foram interpoladas usando-se polinômios de grau 3. Em todos os casos o valor do resíduo esteve acima de 0,97. As equações 5.1 e 5.2 mostram os polinômios interpolados para as curvas de sensibilidades das linhas K nas condições de operações de 10 kV e 27 kV, respectivamente. A tensão de operação de 27 kV apresentou a melhor

sensibilidade, tanto para as linhas K e L, em comparação com a tensão de operação de 10 kV.

$$S_K = -1.56848866 - 0.06933289 \cdot Z + 0.04216276 \cdot Z^2 - 0.00116403 \cdot Z^3 \quad 5.1$$

$$S_K = -12.35304908 + 1.63746901 \cdot Z - 0.04607916 \cdot Z^2 + 3.61874819 \cdot 10^{-4} \cdot Z^3 \quad 5.2$$

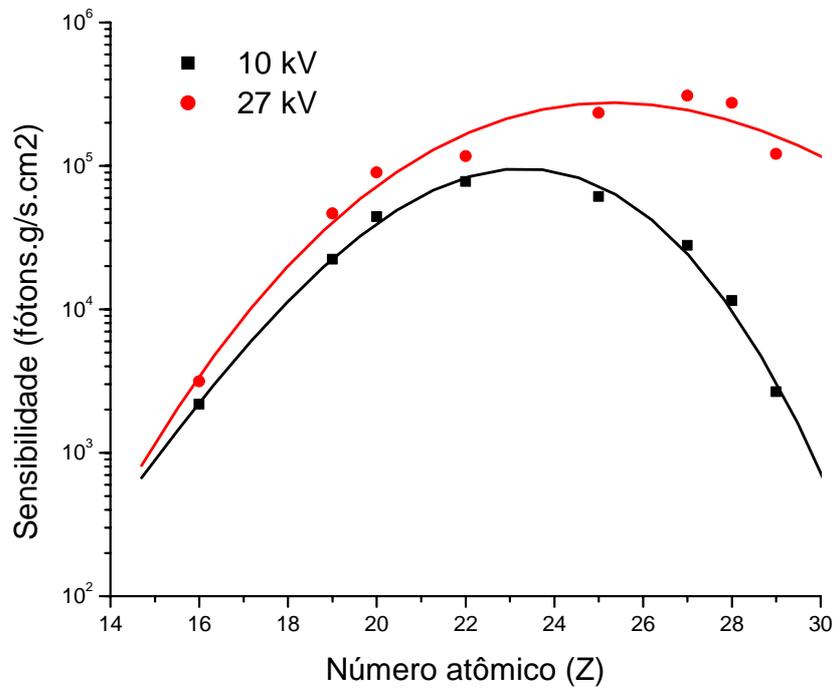


Figura 5.6 — Curva de sensibilidade do sistema para as linhas K nas tensões de operação 10 kV e 27 kV.

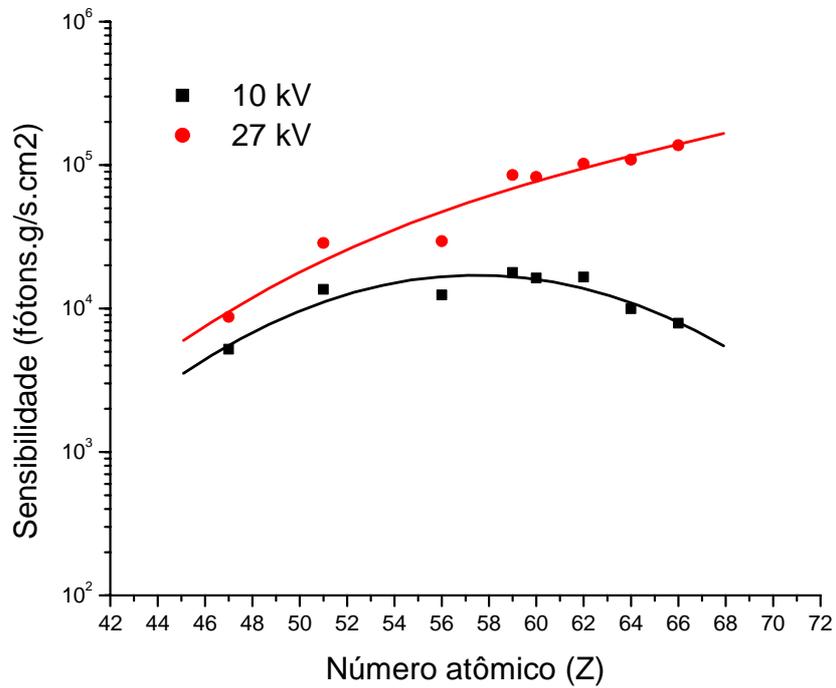


Figura 5.7 — Curva de sensibilidade do sistema para as linhas L nas tensões de operação 10 kV e 27 kV.

As equações 5.3 e 5.4 mostram os polinômios interpolados para as curvas de sensibilidades das linhas L nas condições de operações de 10 kV e 27 kV, respectivamente.

$$S_L(Z) = -10,11677895 + 0,49044184 \cdot Z - 0,00403399 \cdot Z^2 - 2,70249595 \cdot 10^{-6} \cdot Z^3 \quad 5.3$$

$$S_L(Z) = -12,08247438 + 0,68795819 \cdot Z - 0,00958999 \cdot Z^2 + 4,72932907 \cdot 10^{-5} \cdot Z^3 \quad 5.4$$

V.5 — Limite de detecção (LD)

Na figura 5.8 podem ser observadas as curvas obtidas para os limites de detecção em função do número atômico do sistema portátil de XRF usando uma amostras certificada (NIST- Bovine liver 1577b) em duas situações: 10 kV - 400 μ A e 27 kV - 148 μ A. A tensão de operação de 27 kV apresentou um LD melhor do que a tensão de operação de 10 kV.

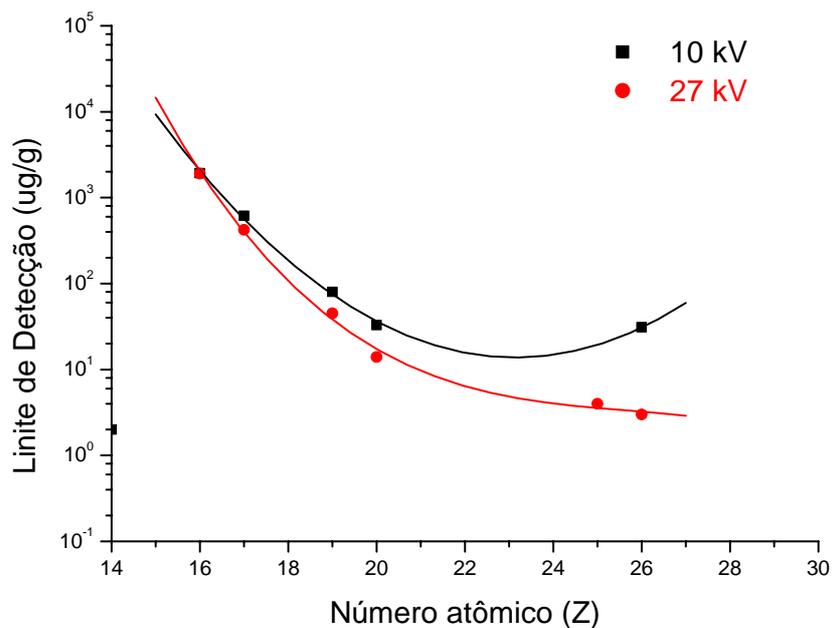


Figura 5.8 — Limite de detecção do sistema nas tensões de operação 10 kV e 27 kV.

V.6 — Reprodutibilidade

As Figuras 5.9 a 5.13 mostram a reprodutibilidade do sistema realizada por cinco diferentes experimentadores. Todas as medidas foram feitas para condição 27 kV-148 μ A.

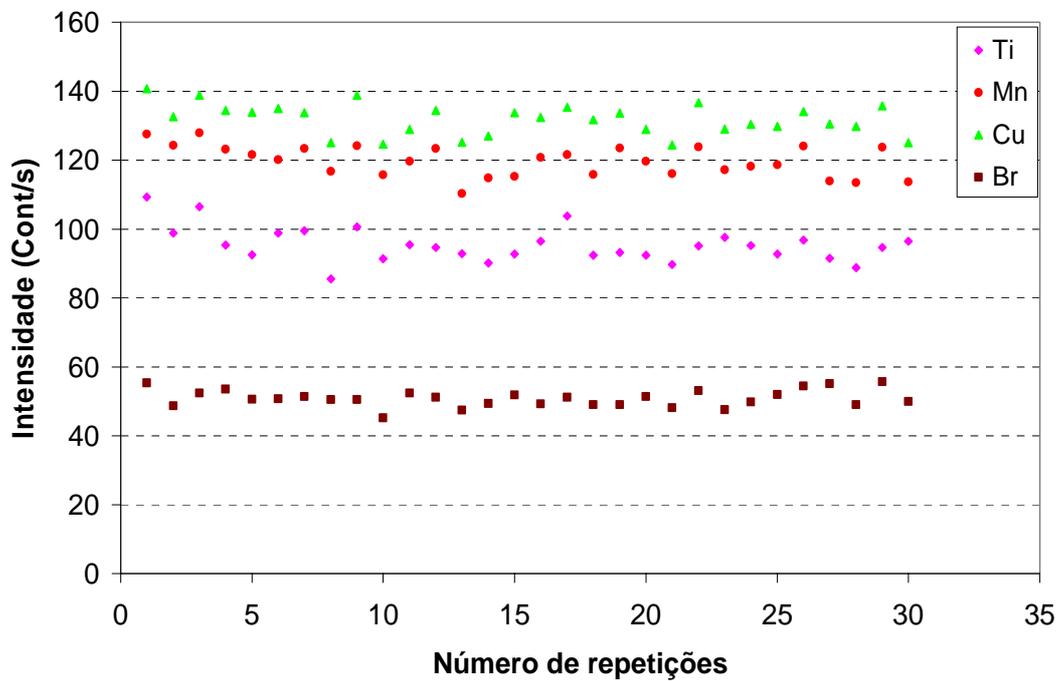


Figura 5.9 – Gráfico da reprodutibilidade experimentador número 1.

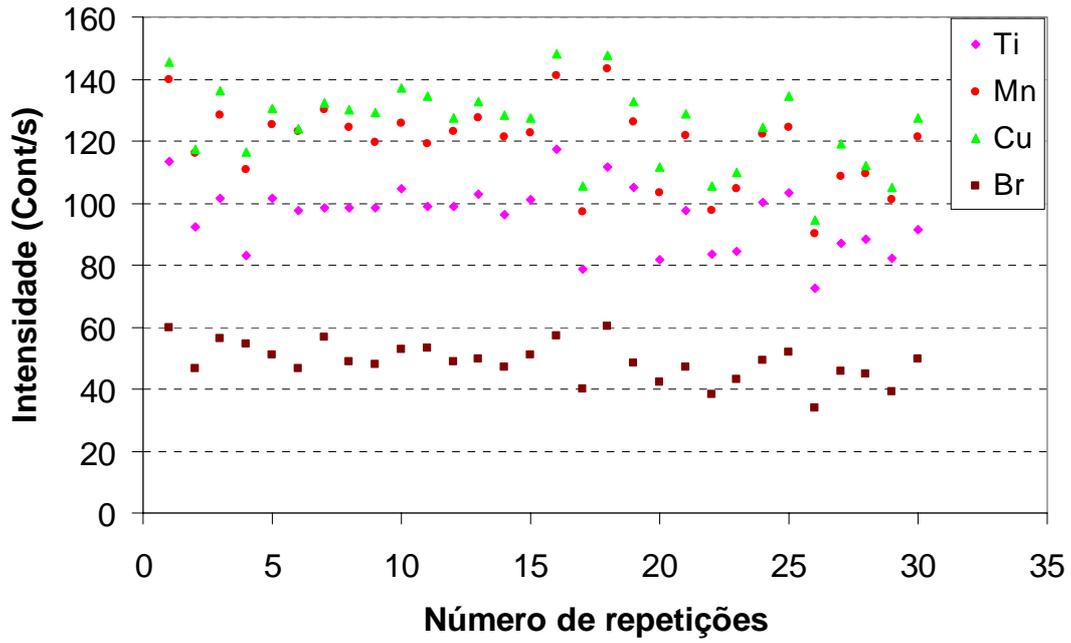


Figura 5.10 – Gráfico da reprodutibilidade experimentador número 2.

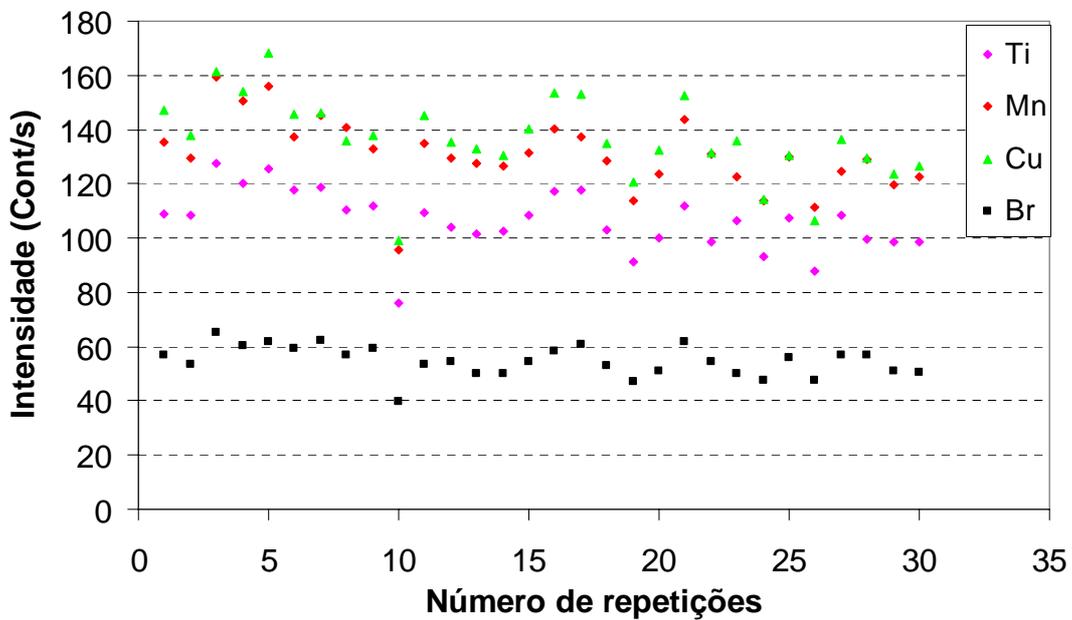


Figura 5.11 – Gráfico da reprodutibilidade experimentador número 3.

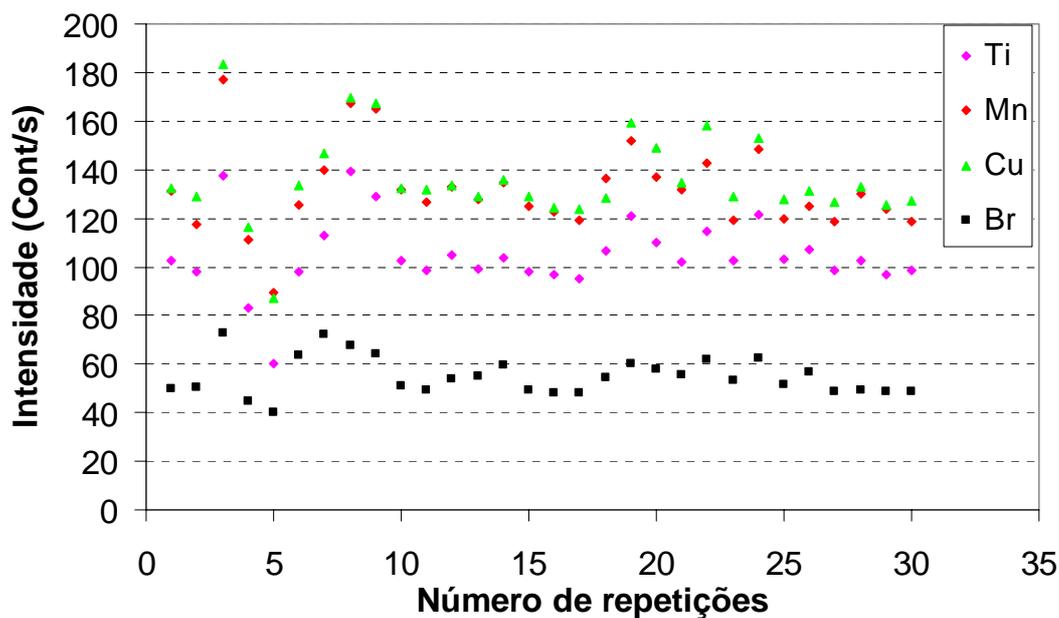


Figura 5.12 – Gráfico da reprodutibilidade experimentador número 4.

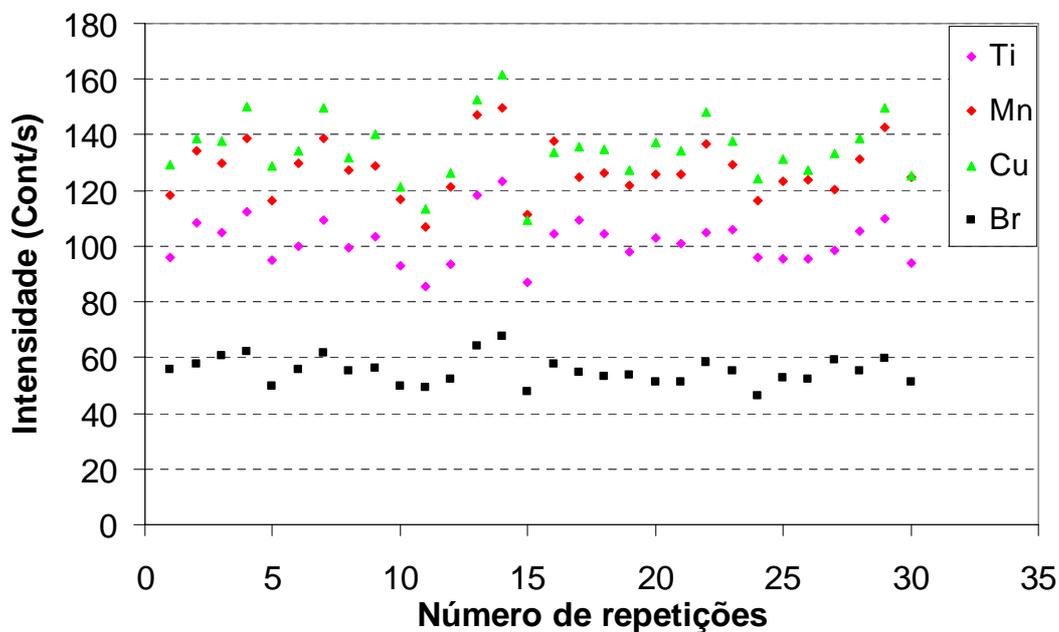


Figura 5.13 – Gráfico da reprodutibilidade experimentador número 5.

A Tabela 5.3 lista os valores da reprodutibilidade do sistema encontrados por diferentes experimentadores.

Tabela 5.3 – Valores da reprodutibilidade do sistema.

	Elementos	Média	Desvio Padrão	Min.	Max.	CV	CV Médio
Experimentador 1	Ti	95,3	5,1	85,5	109,3	0,053	4 %
	Mn	119,7	4,5	110,3	127,9	0,037	
	Cu	131,8	4,4	124,4	140,7	0,034	
	Br	50,8	2,5	45,2	55,6	0,049	
Experimentador 2	Ti	95,8	10,6	72,5	117,1	0,110	11 %
	Mn	119	13,0	90	143,2	0,110	
	Cu	125,2	13,1	94,5	148	0,105	
	Br	48,6	6,3	33,7	60,3	0,130	
Experimentador 3	Ti	106,4	11,2	76,0	127,6	0,105	10 %
	Mn	130,8	13,3	95,5	159,3	0,102	
	Cu	136,6	15,1	99,0	168,2	0,111	
	Br	54,7	5,6	39,8	65,2	0,103	
Experimentador 4	Ti	104,7	15,1	60,1	139,5	0,144	14 %
	Mn	131,6	17,5	89,4	177,2	0,133	
	Cu	136,3	18,3	87,1	183,6	0,134	
	Br	55,0	7,9	39,9	72,5	0,144	
Experimentador 5	Ti	101,9	8,4	85,4	123,4	0,082	8 %
	Mn	127,5	10,0	106,8	149,6	0,079	
	Cu	134,8	11,4	109,2	161,8	0,085	
	Br	55,2	5,0	46,4	67,7	0,091	

V.7. — Verificação do centro geométrico do feixe

A Figura 5.14 mostra os valores obtidos do teste de verificação do centro geométrico do feixe.

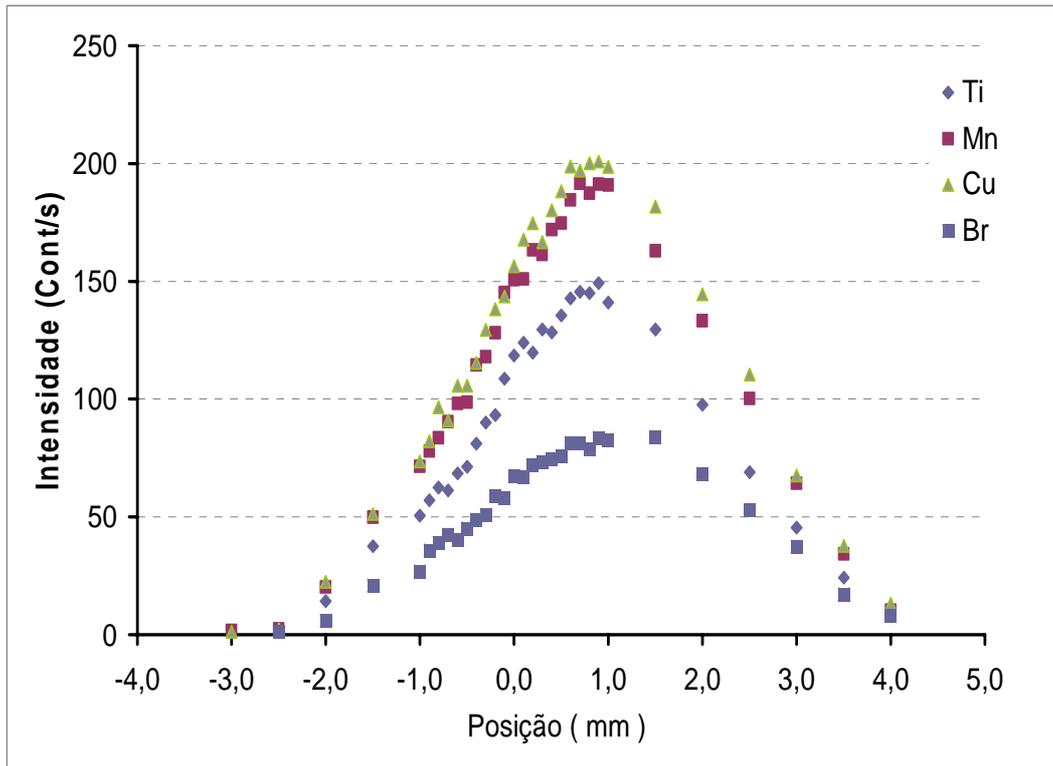


Figura 5.14 — A curva intensidade em relação à posição do centro do feixe de raios X.

A variação entre o centro ótimo (maior intensidade) e o centro geométrico para cada elemento não coincide. O centro ótimo está deslocado, aproximadamente 1,0 mm do centro geométrico.

V.8 – Amostra certificada (NIST - Bovine liver 1577b)

A Tabela 5.4 mostra os resultados da análise das concentrações de S, Cl, K, Ca, Mn e Fe na amostras certificada usando as tensões de operação de 10 kV e 27 kV. No APÊNDICE B são mostrados os espectros diretos de raios X para as tensões de operação de 10 kV e 27 kV que foram utilizados na determinação das concentrações.

Tabela 5.4 – Comparação entre os valores medidos de concentrações usando o sistema portátil de EDXRF e os valores certificados.

Z	10 kV				27 kV				1577b (µg/g)
	W (µg/g)	DP (µg/g)	CV (%)	E _r (%)	W (µg/g)	DP (µg/g)	CV (%)	E _r (%)	
16	7967	323	4,1	1,5	7643	1585	21	2,6	7850
17	2746	328	12	1,2	2878	343	12	3,5	2780
19	11470	431	3,8	15	10908	310	3,0	9,7	9940
20	128	20	16	10	133	28	21	15	116
25	---	---	---	---	12	1	8,4	13	10,5
26	209	8	3,8	13	207	6	3,0	13	184

W – Média das concentrações (n = 3)

DP – Desvio padrão

CV – Coeficiente de variação

E_r – Erro relativo

Os valores determinados estão de acordo com os valores certificados dentro de um intervalo que varia de 3 % – 15 % (erro relativo). O coeficiente de variação para a

tensão de 10 kV variou de 4 % - 16 %. Para a tensão de 27 kV o CV variou de 3 % - 21 %. Estes resultados mostram que na tensão de 27 kV há uma maior dispersão entorno do valor médio das concentrações.

V.9 — Algumas aplicações do sistema portátil de XRF

O sistema portátil XRF mostrou-se eficiente em suas aplicações possibilitando a análise qualitativa e quantitativa de vários elementos químicos. O tamanho compacto do sistema, conciliada com a sua geometria e o posicionamento da colimação possibilitou medições de fluorescência de raios X em diversas situações experimentais (peças com superfícies convexas e côncavas e várias formas) onde os sistemas convencionais apresentam limitações. A seguir serão apresentadas algumas aplicações passando por áreas distintas como na arqueometria e na indústria petrolífera.

V.9.1 — Aplicações em arqueometria

A utilização de sistemas portáteis de XRF é adequada na caracterização de objetos de arte e arqueologia para fins de restauração, conservação, datação e do ponto de vista da autenticidade permitindo uma análise multi-elementar, simultânea e não destrutiva.

V.9.1.1 — Análise de pigmentos no quadro “Primeira Missa no Brasil” de Vitor Meireles

O primeiro trabalho *in situ* realizado pelo sistema portátil de XRF foi a análise do quadro “Primeira Missa no Brasil”, de Vitor Meireles, em exposição no Museu Nacional de Belas Artes (MNBA), datado de 1860. A Figura 5.15 mostra o quadro analisado que apresenta grandes dimensões (2,68 x 3,56 m).



Figura 5.15 – Primeira Missa no Brasil” (1860) de Vitor Meireles.

A Figura 5.16 apresenta a primeira versão do sistema utilizado para aquisição de dados do quadro.



Figura 5.16 – Vista lateral do arranjo experimental (primeira versão).

As medidas foram realizadas na condição experimental de 25 kV - 100 μ A. Utilizou-se uma colimação de alumínio com diâmetro de 2 mm no tubo de raios X e no detector. Para cada ponto analisado utilizou-se um tempo de aquisição de 300 segundos.

V.9.1.2 — Análise de Tangas Marajoaras pertencentes ao acervo do Museu Nacional/UFRJ

O sistema portátil de XRF foi utilizado para a análise da composição elementar de quatro fragmentos e duas tangas de cerâmica Marajoara (Fig 5.17), que estão em exposição no Museu Nacional.

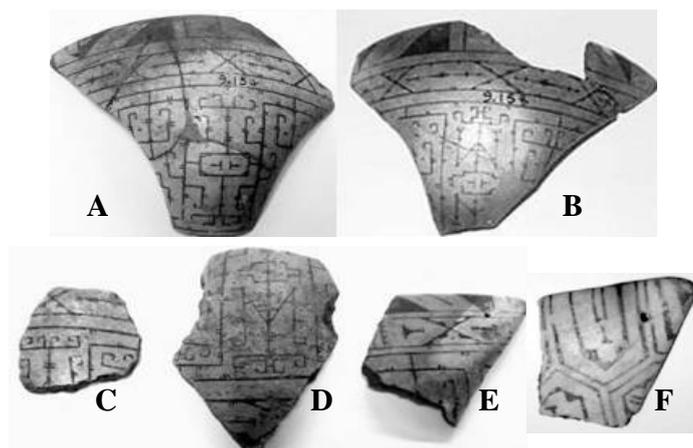


Figura 5.17 – Amostras de tangas de cerâmica Marajoara

As medidas foram realizadas na condição experimental de 20 kV - 150 μ A. Utilizou-se uma colimação de alumínio com diâmetro de 3 mm no tubo de raios X e de 2 mm no detector. Para cada ponto analisado utilizou-se um tempo de aquisição de 600 segundos. A Figura 5.18 mostra a versão final do sistema portátil de XRF medindo uma das amostras.



Figura 5.18 – Sistema medindo uma das amostras de tangas de cerâmica Marajoara

A Figura 5.19 apresenta o espectro de fluorescência de raios X de uma das amostras analisadas. Os elementos identificados foram: Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe e Ni.

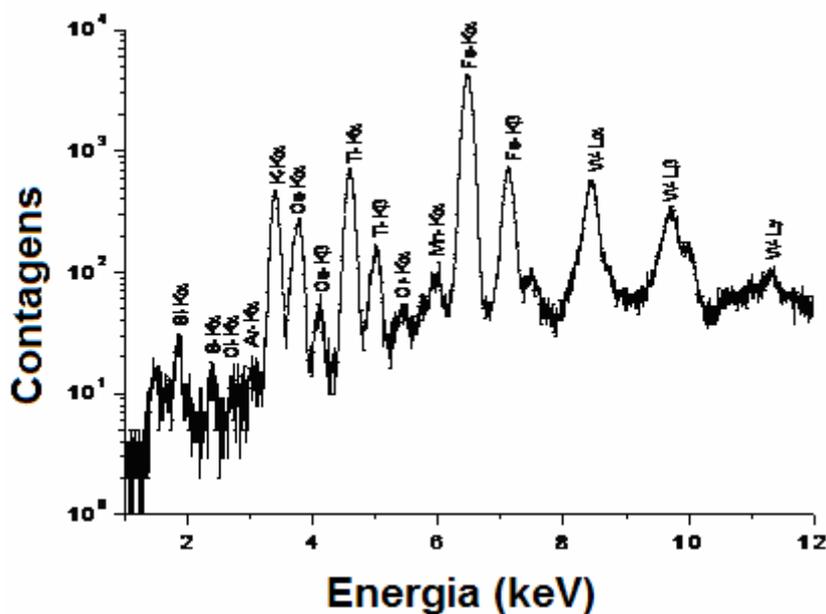


Figura 5.19 – Espectro de XRF de uma das amostras.

V.9.1.3— Análise de artefatos de ouro das coleções dos Museus das Tumbas Reais de Sipán e Nacional de Sican no Peru

O sistema portátil de XRF foi utilizado para análise de artefatos de ouro das coleções dos Museus das Tumbas Reais de Sipán e Nacional de Sican no Peru. As medidas foram feitas em colaboração com Prof. Roberto Cesáreo (Università degli Studi di Sassari – Itália). O Senhor de Sipán é considerado um dos maiores achados arqueológicos do século 20 no Peru, comparado à descoberta da tumba do faraó Tutankamon no Egito.

As medidas foram realizadas na condição experimental de 25 kV - 100 μ A em um tempo de aquisição de 100 segundos. A Figura 5.20 mostra um artefato n^o1 de Sipán.

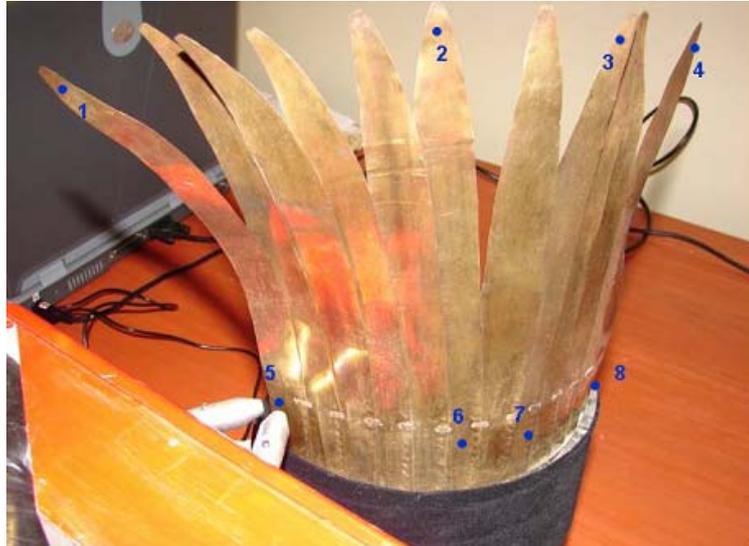


Figura 5.20 – Artefato n^o1 de Sipán.

Na Figura 5.21 pode ser observado um espectro de XRF obtido do artefato n^o1 de Sipán.

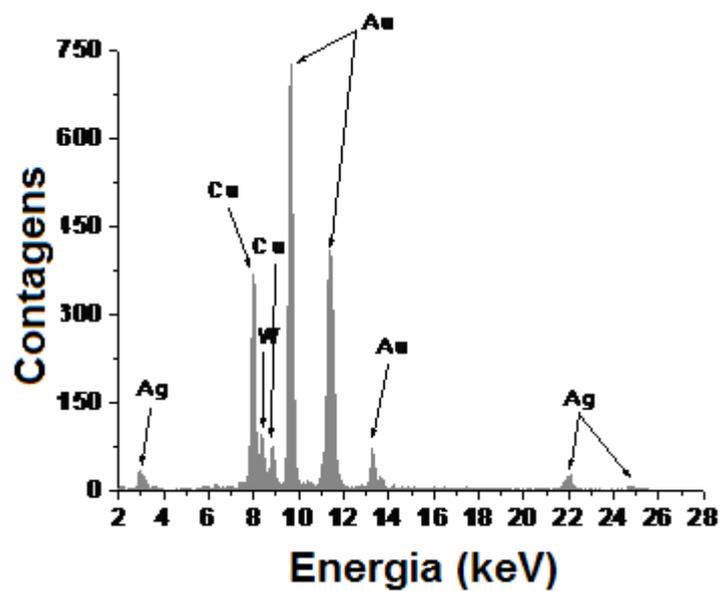


Figura 5.21 – Espectro de XRF do artefato n^o1 de Sipán.

A Figura 5.22 mostra o sistema portátil de XRF medindo um artefato nº2 de Sipán.



Figura 5.22 – Artefato nº2 de Sipán.

Na Figura 5.23 pode ser observado um espectro de XRF obtido do artefato nº2 de Sipán.

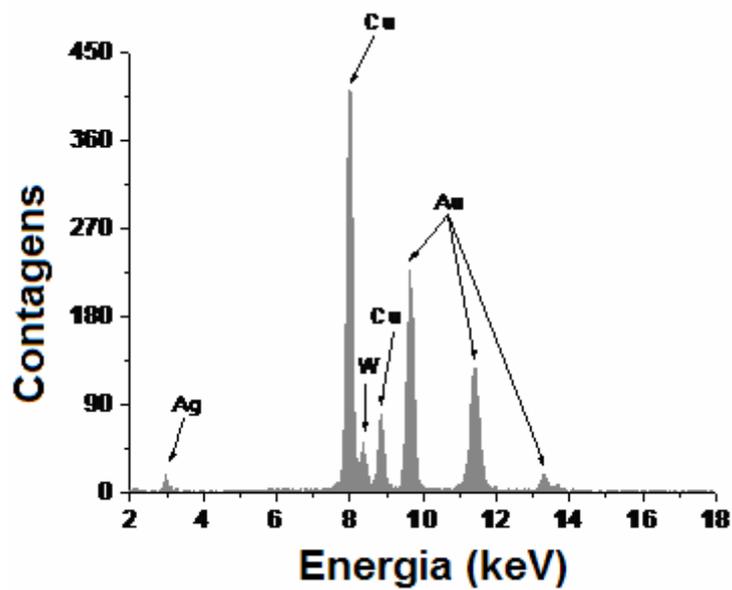


Figura 5.23 – Espectro de XRF do artefato nº3 de Sipán.

IV.9.2 — Aplicações na indústria petrolífera

A utilização de sistemas portáteis de XRF é adequada na caracterização de materiais e suas ligas permitindo uma análise multi-elementar, simultânea e não destrutiva.

Foi obtido espectros de FRX da superfície externa de uma tubulação utilizada na indústria petrolífera na área de produção. O objetivo foi caracterizar o revestimento externo. Foram realizados três procedimentos experimentais:

- a) Medida da camada externa,
- b) Medida da segunda camada externa,
- c) Medida da parede externa sem a camada de revestimento.

V.9.2.1 — Medida da camada externa da tubulação

A análise foi realizada na condição experimental de 25 kV - 100 μ A com um tempo de aquisição de 200 segundos. A figura 5.24 mostra o sistema de XRF realizando medidas na superfície da camada externa da tubulação. Na Figura 5.25 pode ser observado um espectro de XRF obtido na camada externa da tubulação.



Figura 5.24 – Sistema realizando medidas na camada externa da tubulação.

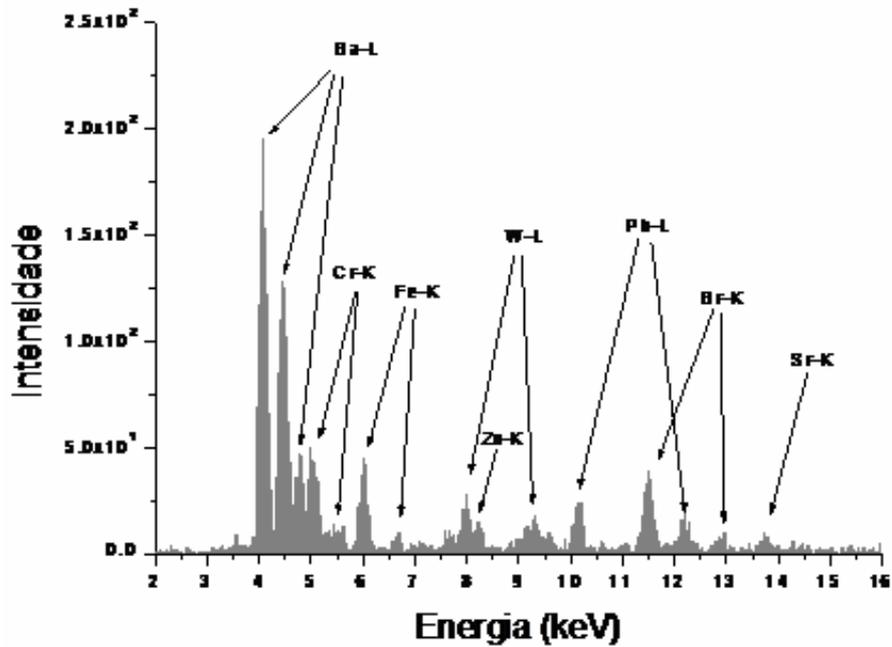


Figura 5.25 – Espectro de XRF da camada externa da tubulação.

V.9.2.2 — Medida da segunda camada externa da tubulação

A figura 5.26 mostra o sistema de XRF realizando medidas na segunda camada externa da tubulação. Na Figura 5.27 pode ser observado um espectro de XRF obtido na segunda camada externa da tubulação.



Figura 5.26 – Sistema realizando medidas na segunda camada externa.

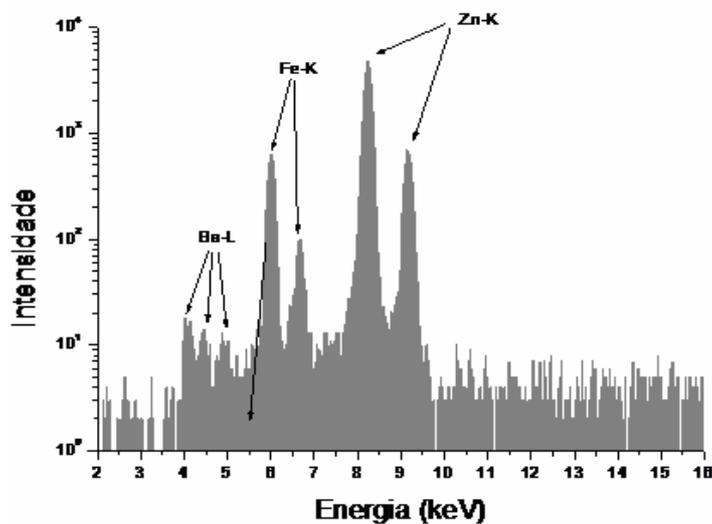


Figura 5.27 – Espectro de XRF da segunda camada externa.

V.9.2.3 — Medida da parede externa sem o revestimento na tubulação

A figura 5.28 mostra o sistema de XRF realizando medidas na parede externa sem o revestimento na tubulação. Na Figura 5.29 pode ser observado um espectro de XRF obtido na parede externa sem o revestimento na tubulação.



Figura 5.28 – Sistema realizando medidas na parede externa sem o revestimento.

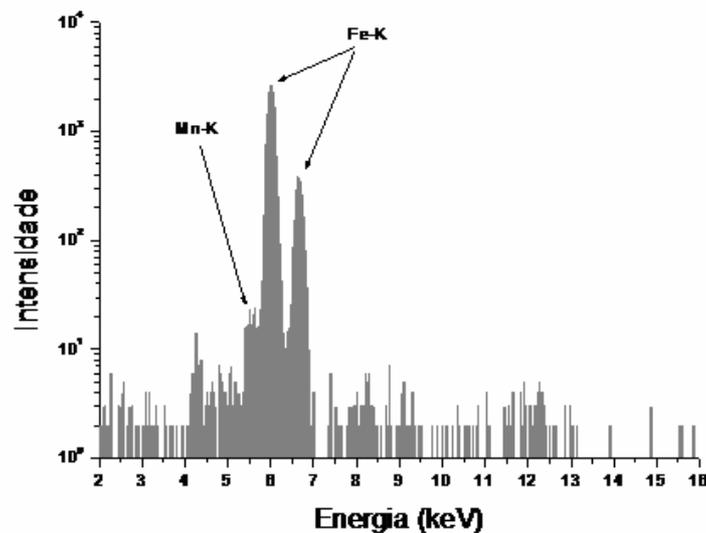


Figura 5.29 – Espectro de XRF na parede externa sem o revestimento.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesse capítulo apresenta-se as conclusões da caracterização e sugestões do sistema portátil de XRF.

VI.1 — Conclusões

O tamanho compacto do módulo do sistema portátil de EDXRF (230 mm x 40 mm x 135 mm) possibilita o seu deslocamento para realização de análises não-destrutivas, além de apresentar uma versatilidade de analisar vários tipos de formas.

VI.1.2 — Estabilidade do tubo de raios X

Os valores de estabilidade do tubo de raios X na condição da tensão de 10 kV a variação foi de 6 % considerando um intervalo de um desvio padrão em relação ao valor médio. Para 27 kV a variação foi de 2 %. Flutuações menores do que 5% são aceitáveis para sistemas de EDXRF (ANJOS,2000).

VI.1.3 — Repetibilidade

Para a condição experimental de 10 kV – 400 μ A a os elementos Ti e Mn apresentam valores de coeficiente de variação menores que 9%. Para a condição experimental de 27 kV – 148 μ A os elementos Ti, Mn, Cu e Br apresentam valores de coeficiente de variação a partir de 6%. Os resultados do teste de repetibilidade mostram que o conjunto de dados podem ser considerados homogêneos a partir dos resultados apresentados para os coeficientes de variação.

VI.1.4 — Resolução em energia do sistema

A resolução para energia de 5,9 keV, usada normalmente como referência para comparar sistemas de detecção, foi de aproximadamente 167 eV. Este valor concorda com os valores nominais fornecidos pelo fabricante do detector utilizado no sistema.

O resultado da flutuação estatística da amostra padrão de Co, apresentou um valor do coeficiente de variação de 4 % que é considerado um conjunto de dados homogêneo.

VI.1.5 — Limite de detecção (LD)

Os limites de detecção para os elementos de baixo Z (P, S, Cl e K) apresentaram valores elevados de LD ($LD > 100 \mu\text{g/g}$), isto ocorre devido a baixa sensibilidade (curva de sensibilidade) para estes elementos (tanto para 10 kV como 27 kV). A curva dos limites de detecção está relacionada a curva de sensibilidade. Na região em que os

valores da sensibilidade são baixos, o limite de detecção é muito alto. Na região que os valores de sensibilidade são altos, o limite de detecção é baixo. Todos os elementos, com número atômico acima do Potássio tiveram limites de detecção maiores do que 100 $\mu\text{g/g}$.

VI.1.6 — Reprodutibilidade

O menor valor de coeficiente de variação foi 4,3% (experimentador 1). Este valor pode ser considerado como o ponto ótimo para o sistema portátil de EDXRF já que o experimentador 1 é o que possui maior experiência em espectrometria de raios X entre os experimentadores. O pior resultado foi de 14 % (experimentador 4). O experimentador 4 não possui qualquer experiência em espectrometria de raios X. Dessa forma podemos considerar que um coeficiente de variação de 14 % representa a pior situação. Entretanto, os resultados mostram que um profissional treinado e capacitado é capaz de operar com eficiência o sistema portátil de XRF com um coeficiente de variação próximo de 4 %.

VI.1.7 — Verificação do centro geométrico do feixe

A variação entre o centro ótimo (maior intensidade) e o centro geométrico para cada elemento não coincide. O centro ótimo está deslocado, aproximadamente 1,0 mm do centro geométrico.

VI.2 — Sugestões

A seguir apresentam-se algumas sugestões de estudos que podem ser levados adiante e dão continuidade ao sistema portátil de XRF.

- 1) A fabricação de um suporte na parte frontal do sistema que possibilite a análise de amostras em pó e líquidas.
- 2) Adaptar o sistema para utilização de radioisótopos, substituído o tubo de raios X na excitação, tornado-se assim a análise ainda mais simples, baixo custo e maior facilidade de operação.
- 3) Realizar a caracterização do sistema portátil de XRF usando filtros no feixe de raios X de forma a quase-monocromatizar o feixe e permitir uma análise de elementos com números atômicos maiores do que $Z=26$ (ferro) até $Zr = 40$ (Zircônio). Provavelmente os resultados irão complementar os dados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, M.J., 2000, “Análise de solos agrícolas por Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia”, Tese de D.Sc. , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ALFREDO, C., CESAREO, R.,1997, “A portable instrument for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B129,(Mar), pp. 281-283.

APPOLONI, C.R., BLONSKI, M.S., PARREIRA,P.S., SOUZA, L.A.C., 2007, “ Study of the Pigments Elementary Chemical Composition of a Painting in Process of Attribution to Gainsborough Employing a Portable X-Rays Fluorescence System ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. A141,(May), pp. 281-283.

ARDRID, M., FERRERO, J.L., JUANES, D., LIUCH, J.L., ROLDÁN, C., 2004, “ Comparision of Total-Reflection X-Ray Fluorescence, Static and Portable Energy Dispersive X Ray Fluorescence Spectrometers for art and Archeometry Studies ”, *Spectrochimica Acta Part B*, v.59,(Mar), pp. 1581-1586.

BELL, S., 1999, “A Beginner’s Guide to Uncertainty of Measurement”, *National Physical Laboratory*, 2 ed, nº 11, London.

BERNICK, M.B., CAMPAGNA, P.R., 1995, “ Application of Field-Portable X-ray Fluorescence Spectrometers for Field-Screening Air monitoring Filters for Metals ” , *Journal of Hazardous Materials*, v. 43, pp. 91-99.

CASTELLANO, A., CESAREO, R., 1997, “ A Portable Instrument for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Sulfur ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B129,(Mar), pp. 281-283.

CESAREO, R., GIGANTE, G.E., CANEGALLO, P., 1996, “ Applications of Noncryogenic Portable EDXRF Systems in Archaeometry ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. A380,(Mar), pp. 440-445.

CESAREO, R., CASTELLANO, A., BUCCOLIERI, G., MARABELLI, M., 1999, “ A Portable Apparatus for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Sulfur and Chlorine in Frescoes and Stone Monuments ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B155, pp. 326-330.

CESAREO, R., CASTELLANO, A., BUCCOLIERI, G., QUARTA, S., MARABELLI, M., SANTOPADRE, P., LEOLE, M., BRUNETTI, A., 2004, “ Portable Equipament for Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Giotto`s Frescoes in the Chapel of the Scrovegni ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B213, pp. 703-706.

CUSTÓDIO, P.J., CARVALHO, M.L., NUNES, F., 2005, “Direct analysis of human blood (mothers and newborns) by Energy Dispersive X-Ray”, *Fluorescence, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 19, pp.151-158.

DE BOER, D.K.G., 1990, "Calculation on X-Ray Fluorescence Intensities from Bulk and Multilayer Samples", *X-Ray Spectrometry*, v.19, pp. 145-154.

EISBERG, R. E RESNIK, R., 1988, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Capítulos 4, 5 e 9, 7 ed , Rio de Janeiro , Editora Campus.

FERRERO, J.L., ROLDÁN, C., ARDRID, M., NAVARRO, E., 1999, " X-Ray Fluorescence Analysis of Yellow Pigments in Altarpieces by Valencian Artists of the XV and XVI Centuries ", *Nucl. Instrum.. Methods*, v. A422, pp. 868-873.

GOLDSTEIN, S.J., SLEMMONS, A.K. e CANAVAN, H.E. 1996 " Energy-Dispersive X Ray Fluorescence Methods for Environmental Characterization of Soils ", *Env. Sci. Tech.*, v.30, n.7, pp. 2318-2321.

HUBBEL, J.H., TREHAN, P.N., NIRMAL, S., 1994, *A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L and Higher atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v.23, n.2, pp. 339-364.

IDA, H., KAWAI, J., 2004, " Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer With a Pyroelectric X-Ray Generator ", *Spectrochimica Acta Part B*, v.60, (May), pp. 89-93.

KARYDAS, A.G., KOTZAMANI, D., BERNARD, R., BARRANDON, J.N., ZARKADAS, C., 2004, " A Compositional Study of a Museum Jewellery Collection (7th-1st BC) by Means of a Portable XRF Spectrometer ", *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B226, pp. 15-28.

KILBRIDE, C., POOLE, J., HUTCHINGS, T.R., 2005, “ A Comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni, and Mn Determined by Acid Extraction/ICP-OES and ex Situ Field Portable X-Ray Fluorescence Analyses ”, *Environmental Pollution*, v.143, pp.16-23.

LACHANCE, G.R. e CLAISSE, F., 1995, *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application*, 1 ed., New York, John Willey & Sons.

LONGONI, A., FIORINI, C., LEUTENEGGER, P., SCIUTI, S., FRONTEROTTA, G., STRÜDER, L., LECHNER, P., 1998, “ A Portable XRF Spectrometer for Non-destructive Analyses in Archaeometry ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. A409, pp. 407-409.

MORGENSTEIN, M., REDMOUNT, C.A., 2005, “ Using Portable Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis for On-Site Study of Ceramic Sherds at El Hibeh Egypt ”, *Journal of Archaeological Science*, v. 32, pp. 1613-1623.

MELQUIADES, F.L., PARREIRA, P.S., YABE, M.J., CORAZZA, MZ., FUNFAS, R., APPOLONI, CR., 2007, “ Factorial Design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb Preconcentration Optimizatio With APDC and Analysis With a Portable X-Ray Fluorescence System ”, *Talanta, In Press*, (Mar).

PAPPALARDO, L., KARYDAS, A.G., KOTZAMANI, N., PAPPALARDO, G., ROMANO, F.P., ZARKADAS, C., 2005, “ Complementary Use of PIXE-Alpha and XRF Portable Systems for the Non-Destructive and in Situ Characterization of Gemstones in Museums ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B239, pp. 114-121.

ROMANO, F.P., CALVI, G., FURIA,E., GARRAFO, S., MARCHETA, C., PAPPALARDO, G., PAPPALARDO, L., RIZZO, F., ROVELLI, A., 2004, “ A New Portable XRF Spectrometer With Beam Stability Control ”, *X-Ray Spectrometry*, v.34, pp. 135-139.

ROQUE, M., JORGE, C., ALMEIDA I.M., 2005, “ Utilização de Equipamentos Portáteis de Análise de Fluorescência de Raios X no Estudo de Áreas Mineiras Degradadas ”, *IV Seminário Recursos Geológicos, Ambientais e Ordenamento do Território* ,

SCHWEITZER, J.S., TROMBKA, J.I., FLOYD, S., SELAVKA, C.,ZEOSKY, G., GAHN, N., McCLANAHAN, T., BURBINE, T., 2005, “ Portable Generator—Based XRF Instrument for Non- Destructive Analysis at Crime Scenes ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B241, pp. 816-873.

SIMSEK, O., DOGAN, O., TURGUT, U., 1999, *Measurement of L Shell Fluorescence Yields of seven Elements in the Atomic Number Range $79 \leq Z \leq 92$ Using Photoionization*”, *X-Ray Spectrometry*, v.28, pp. 91-93.

SZÖKEFALVI-NAGY, Z., DEMETER, I., KOCSONYA, A., KIOVÁCS, I., 2004, “ Non-Destructive XRF Analysis of Paintings ”, *Nucl. Instrum.. Methods*, v. B226, pp. 53-59.

APÊNDICE A

Neste apêndice apresenta-se uma compilação dos valores, normalmente, aceitos em espectrometria de raios-x. Os valores de F_k e P_k para as linhas K e L foram obtidos através de algoritmos que geram estes valores (SIMSEK, 1999, HUBBEL, 1994) Os valores de ω_K e ω_L foram obtidos da referência (HUBBEL,1994).

A Tabela A1 mostra os valores dos parâmetros fundamentais para as linhas K. A Tabela A2 mostra os valores para as linhas L.

Tabela A1 – Os valores dos parâmetros fundamentais para as linhas K

Elem.	Z	F_{K-L}	ω_k	P_{K-L}
Na	11	0,999	0,021	0,900
Mg	12	0,989	0,026	0,898
Al	13	0,978	0,033	0,897
Si	14	0,966	0,043	0,895
P	15	0,953	0,055	0,894
S	16	0,940	0,071	0,893
Cl	17	0,925	0,089	0,891
Ar	18	0,910	0,109	0,890
K	19	0,894	0,132	0,888
Ca	20	0,883	0,147	0,887
Sc	21	0,882	0,183	0,886
Ti	22	0,882	0,218	0,884
V	23	0,881	0,253	0,883
Cr	24	0,880	0,286	0,881
Mn	25	0,880	0,319	0,880
Fe	26	0,879	0,351	0,879
Co	27	0,878	0,382	0,877
Ni	28	0,878	0,412	0,876
Cu	29	0,877	0,441	0,874
Zn	30	0,875	0,469	0,873

Tabela A1 – Os valores dos parâmetros fundamentais para as linhas K (Continuação)

Elem.	Z	F_{K-L}	ω_k	P_{K-L}
Ga	31	0,871	0,497	0,872
Ge	32	0,868	0,523	0,870
As	33	0,864	0,549	0,869
Se	34	0,860	0,574	0,867
Br	35	0,857	0,598	0,866
Kr	36	0,853	0,621	0,865
Rb	37	0,850	0,643	0,863
Sr	38	0,847	0,665	0,862
Y	39	0,844	0,685	0,860
Zr	40	0,841	0,705	0,859
Nb	41	0,838	0,724	0,858
Mo	42	0,835	0,742	0,856
Tc	43	0,832	0,760	0,855
Ru	44	0,830	0,776	0,853
Rh	45	0,827	0,792	0,852
Pd	46	0,825	0,807	0,851
Ag	47	0,822	0,822	0,849
Cd	48	0,820	0,836	0,848
In	49	0,818	0,849	0,846
Sn	50	0,816	0,861	0,845
Sb	51	0,814	0,872	0,844
Te	52	0,812	0,883	0,842
I	53	0,810	0,893	0,841
Xe	54	0,809	0,903	0,839
Cs	55	0,807	0,912	0,838
Ba	56	0,806	0,920	0,837
La	57	0,804	0,928	0,835
Ce	58	0,803	0,935	0,834
Pr	59	0,802	0,941	0,832
Nd	60	0,801	0,947	0,831

Tabela A2 – Os valores dos parâmetros fundamentais para as linhas L

Elem.	Z	F_{K-L}	ω_k	P_{K-L}
Mo	42	0,809	0,907	0,038
Tc	43	0,807	0,902	0,041
Ru	44	0,804	0,898	0,045
Rh	45	0,802	0,894	0,050
Pd	46	0,800	0,890	0,055
Ag	47	0,798	0,886	0,060
Cd	48	0,796	0,882	0,066
In	49	0,794	0,878	0,072
Sn	50	0,791	0,874	0,078
Sb	51	0,789	0,870	0,085
Te	52	0,787	0,866	0,094
I	53	0,785	0,862	0,096
Xe	54	0,783	0,859	0,100
Cs	55	0,780	0,855	0,105
Ba	56	0,778	0,851	0,110
La	57	0,776	0,848	0,116
Ce	58	0,774	0,844	0,123
Pr	59	0,772	0,840	0,131
Nd	60	0,769	0,837	0,139
Pm	61	0,767	0,833	0,147
Sm	62	0,765	0,830	0,156
Eu	63	0,763	0,827	0,165
Gd	64	0,761	0,823	0,175
Tb	65	0,758	0,820	0,185
Dy	66	0,756	0,817	0,195
Ho	67	0,754	0,814	0,205
Er	68	0,752	0,810	0,216
Tm	69	0,750	0,807	0,226
Yb	70	0,748	0,804	0,237
Lu	71	0,746	0,801	0,248
Hf	72	0,744	0,798	0,259
Ta	73	0,742	0,796	0,270
W	74	0,740	0,793	0,281
Re	75	0,738	0,790	0,292
Os	76	0,736	0,787	0,304
Ir	77	0,734	0,785	0,315
Pt	78	0,732	0,782	0,326
Au	79	0,731	0,780	0,338
Hg	80	0,729	0,777	0,349
Ti	81	0,727	0,775	0,361
Pb	82	0,726	0,772	0,372
Bi	83	0,724	0,770	0,384

Tabela A2 – Os valores dos parâmetros fundamentais para as linhas L(Continuação)

Elem.	Z	F_{K-L}	ω_k	P_{K-L}
Po	84	0,722	0,768	0,395
At	85	0,721	0,766	0,407
Rn	86	0,720	0,764	0,419
Fr	87	0,718	0,762	0,431
Ra	88	0,717	0,760	0,444
Ac	89	0,716	0,758	0,456
Th	90	0,714	0,756	0,469
Pa	91	0,713	0,754	0,483
U	92	0,712	0,753	0,496

APÊNDICE B

Neste apêndice apresenta-se o espectro contínuo do feixe de raios X na condição de 10 kV é mostrada na Figura B1. Este espectro mostra a contribuição do espectro contínuo conhecido como bremsstrahlung.

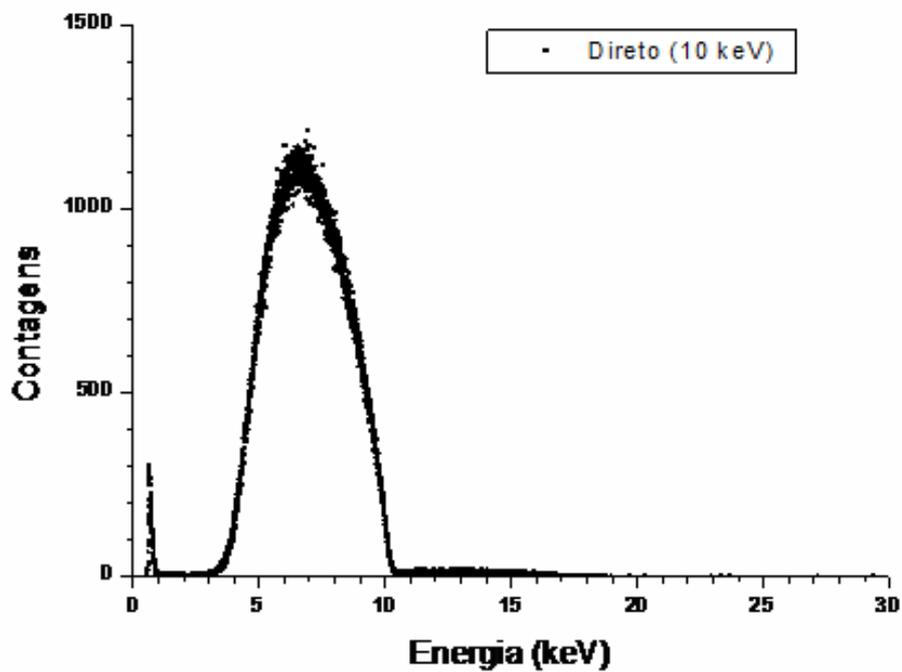


Figura B.1 —Espectro contínuo dos raios X - 10 kV.

Na Figura B2 mostra o espectro contínuo do feixe de raios X na condição de 27 kV. Este espectro mostra a contribuição do espectro contínuo.

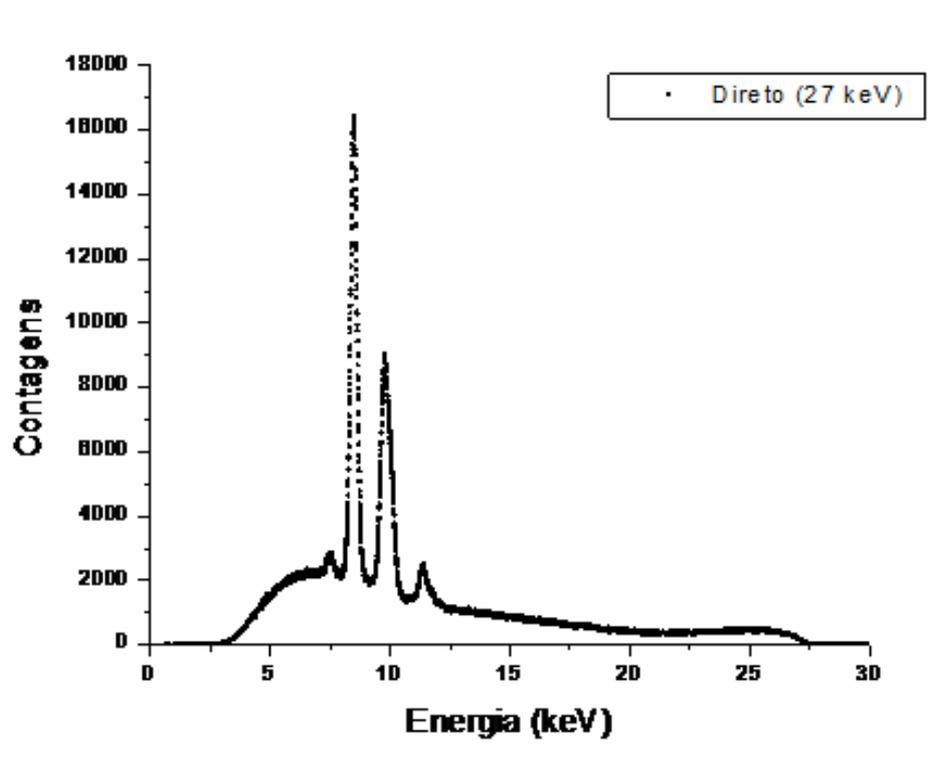


Figura B.2 —Espectro contínuo dos raios X - 27 kV.

APÊNDICE C

Neste apêndice apresenta-se a curva de absorção que é mostrada na Figura C.1. Foi observado que variação de absorção entre as pastilhas analisadas é pequena. Portanto, a curva de absorção foi considerada como sendo uma média dos valores obtidos para três amostras de um determinado grupo.

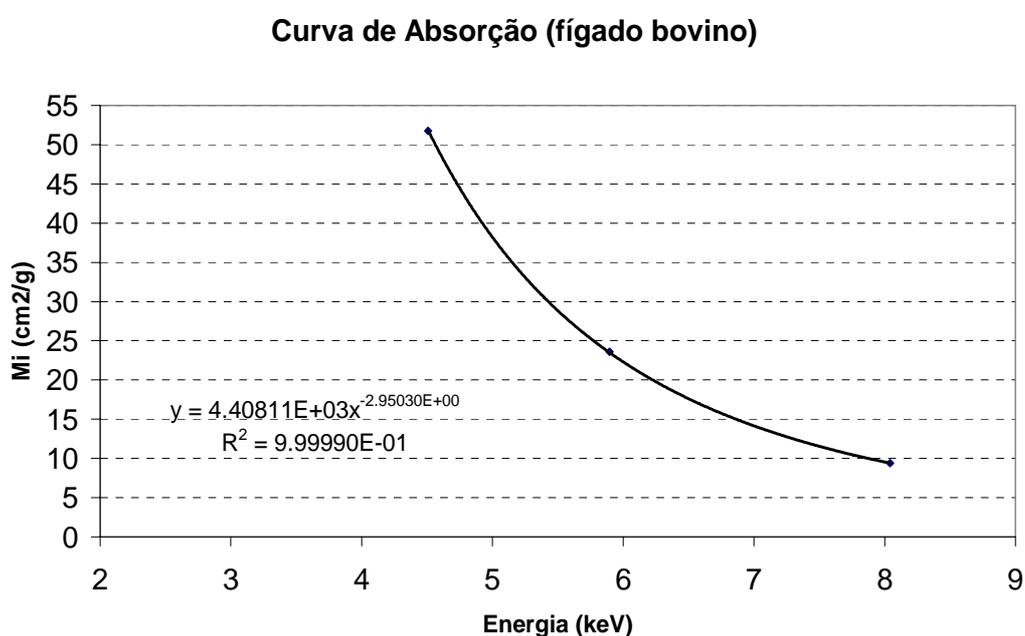


Figura C.1 – Ajuste da curva de absorção para a amostra certificada de fígado bovino (NIST 1577b).