CLAUDIO LISIAS SEIGNEMARTIN

NÃO CIRCULA

ALGUMAS APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA EM ROCHAS E MINÉRIOS

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T/90
U.S.P.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

DEDALUS - Acervo - IGC
30900009487

SÃO PAULO
1974

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS

RESUMO

I - INTRODUÇÃO 1

II - CONCEITOS FUNDAMENTAIS 2

II.1 - O átomo 2

II.1.1. Histórico 2

II.1.2. O átomo de Rutherford-Bohr 3

II.1.3. Isótopos e Radioisótopos 5

II.2 - Radioatividade 6

II.2.1. Histórico 6

II.2.2. As radiações alfa,beta e gama 7

II.2.3. Lei fundamental do decaimento radioativo 8

II.3 - Interação das radiações com a matéria 10

II.3.1. Interação de partículas carregadas com a matéria 10

II.3.2. Interação de fótons com a matéria 11

II.3.3. Probabilidade de ocorrência de vários efeitos 12

II.4 - Raios X 13

II.4.1. Natureza e origem dos raios X característicos 13

II.4.2. Relação entre número atômico e energia 14

II.4.3. Formas de excitação 14

II.5 - Absorção das radiações 15

II.5.1. Limiares de absorção 16

Instituto de Geociências BIBLIOTECA U.S.P.

II.5.2. Relação entre o coeficiente de absorção de massa e o número atômico 17

II.6. - Rendimento de fluorescência 17

III - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA 19

III.1 - Considerações gerais sobre o método 19

III.1.1. Equipamento 19

III.1.2. Excitação da amostra - fontes - 19

III.1.3. Resoluç~ao de energias 22

III.2 - Detetores 23

III.2.1. Filtros balanceados 24

III.3 - Geometria 25

IV - EQUAÇÃO BÁSICA E ÊRROS 27

IV.1 - Equação básica 27

IV.2 - Fontes introdutoras de êrro 28

V - PROCEDIMENTO ANALÍTICO 31

V.1 - Análises qualitativas e semiquantitativas 31

V.2 - Análises quantitativas 31

V.2.1. Adição de padrões 32

V.2.2. Diluição ativa 32

V.2.3. Relação pico - "background" 32

V.2.4. Padrão interno 33

V.2.5. Dupla diluição com padrões 34

VI - APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA 37

VI.1 - Prospecção mineral e mineração 37

VI.1.1. Amostras não preparadas 37

VI.1.2. Testemunhos de sondagem 38

VI.1.3. Perfilagens 39

VI.2 - Outros campos de utilização 39

VII - COMPARAÇÕES ENTRE A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA E OUTROS MÉTODOS ANALÍTICOS 40

VII.1 - Comparações gerais 40

VII.1.1. Conclusões 41

VII.2 - Comparação entre fluorescência de raios X convencional e radioisotópica 41

VII.2.1. Comportamentos relativos 42

VIII - ALGUNS EXEMPLOS PRÁTICOS 43

VIII.1- Análise qualitativa de matéria prima para industria de refratários 43

VIII.2- Análise quantitativa de Nb, Sn e Ti em concentrados de pegmatitos 44

VIII.3- Análise quantitativa de Fe, Sn e Pb em central de tratamento de minérios 45

BIBLIOGRAFIA 47

TABELAS 50 a 56

GRÁFICOS 57 a 82

FOTOGRAFIAS 83 a 85

ÍNDICE DAS TABELAS

TABELA I - Principais propriedades de fontes primárias de raios X e γ. 50

TABELA II - Características das principais fontes secundárias emissoras Beta. 51

TABELA III - Êrros em fluorescência de raios X. 52

TABELA IV - Exemplo do cálculo do fator de proporcionalidade e da concentração γ em mistura contendo M_oO_3 e T_iO_2 pelo método da dupla diluição. 53

TABELA V - Comparação entre a Fluorescência de Raios X por excitação radioisotópica e outros métodos de análise. 54

TABELA VI - Análise dos concentrados de pegmatitos de São João Del Rei, MG. 55

TABELA VII - Análise do minério de chumbo de Panelas durante diferentes fases do beneficiamento. 56

ÍNDICE DAS FIGURAS

Fig. 1 - Diagrama de transições possíveis até o nível N (esquemático) 57

Fig. 2 - O processo de ionização (esquemático) 58

Fig. 3 - O efeito fotoelétrico (esquemático) 58

Fig. 4 - O efeito Compton (esquemático) 59

Fig. 5 - O efeito de produção de pares (esquemático) 59

Fig. 6 - Probabilidade de ocorrência dos principais efeitos em função da energia 60

Fig. 7 - Diagrama das linhas espectrais (esquemático) 61

Fig. 8 - Esquema do processo de excitação primária com produção de raios X característicos 62

Fig. 9 - Esquema do espectro contínuo aparecendo, superpostos, os picos Kα e Kβ do elemento de que é composto o cátodo (Mo ou W) 62

Fig. 10 - Alguns limiares de absorção 63

Fig. 11 - O efeito Auger (esquemático) 64

Fig. 12 - Rendimento de fluorescência em função do número atômico 64

Fig. 13 - Alguns esquemas de analisadores utilizados em fluorescência de raios X por excitação radioisotópica 65

Fig. 14 - Alguns exemplos de encapsulações de fontes radioisotópicas 66

Fig. 15 - Alguns exemplos típicos de fontes secundárias utilizando elementos-alvos. 67

Fig. 16 - Comparação entre o poder de resolução de varios - detetores de Raios X. 68

Fig. 17 - Comparação entre a eficiência de detetores de Ge (Li) e Si(Li), tipo estado sólido. 69

Fig. 18 - Exemplo de transmissão de raios X através de filtros balanceados de cobre e níquel, permitindo a passagem da Linha Kα de zinco. 70

Fig. 19 - Geometria: configurações fonte-amostra-detetor - mais comumente utilizadas. 71

Fig. 20 - Relação contagem normalisada - distância amostra -detetor 72

Fig. 21 - Esquema do processo de excitação de raios X característicos de um elemento na amostra. 73

Fig. 22 - Curva de concentração e concentração semiquantitativa em função da contagem: possíveis êrros. 73

Fig. 23 - Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários. Alumina 1. Fonte de excitação ^{241}Am. 74

Fig. 24 - Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários. Alumina 1. Fonte de excitação ^{55}Fe. 75

Fig. 25 - Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários. Alumina 2. Fonte de excitação ^{241}Am 76

Fig. 26 - Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários. Alumina 2. Fonte de excitação ^{55}Fe. 77

Fig. 27 - Espectro típico obtido na análise quantitativa - de concentrados de pegmatitos. Amostra "Mato Virgem " (75 mesh). Fonte de excitação ^{241}Am 78

Fig. 28 - Espectro típico obtido na análise quantitativa - de concentrados de pegmatitos. Amostra "Mato Virgem" (60-100 mesh). Fonte de excitação ^{55}Fe. 79

Fig. 29 - Distribuição SnO_2, TiO_2 e Nb_2O_5 nas várias frações granulométricas do concentrado Mato Virgem. 80

Fig. 30 - Espectro típico obtido nas dosagens realizadas em amostras das diversas fases da concentração do minério de chumbo de Panelas (Adrianópolis,PR) Concentrado de Galena (CG). 81

Fig. 31 - Espectro típico obtido nas dosagens realizadas em amostras das diversas fases de concentração do minério de chumbo de Panelas (Adrianópolis, - PR): Estéril Panelas 82

ÍNDICE DAS FOTOGRÁFIAS

Fotos 1 e 2 - Detetor tipo estado sólido de Si(Li) Ortec, utilizado nas determinações práticas deste trabalho. 83

Fotos 3 e 4 - Detalhes do analisador multicanal do laboratório de análises da Coordenadoria de Aplicação de Radioisótopos na Engenharia e Indústria, do IEA. 84

Foto 5 - Recipiente de polietileno vedado com "mylar" utilizado em análises expeditas com material moido. 85

AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar sua gratidão às seguin - tes pessoas pela colaboração prestada durante a execução deste trabalho:

Prof. Dr. Reinholt Ellert

Prof. Dr. Edmundo Garcia Agudo

Prof. Dr. Ricardo Francesconi

Geólogo Uriel Duarte

Eng. Químicos Leonides Bardal, Maria Elena Santos e Launora Melo de França

Srs. Mario Fujita e Jayme Alves da Silva

Srtas. Vera Lucia da Costa, Mirna Mangini e Marcia Regina Migliorato.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Instituto de Energia Atômica, Plumbum S/A e Companhia Paulista de Mineração os agradecimentos do autor pelas facilidades oferecidas no decorrer dos trabalhos e pela permissão para que fossem publicados dados de sua propriedade.

RESUMO

São apresentados, em primeiro lugar, alguns dos principais conceitos em que se fundamenta a técnica da fluorescência de raios X por excitação radioisotópica. Seguem-se algumas considerações sobre a parte instrumental, analisando fontes, câmaras de excitação e detetores e, principalmente a conjugação destes fatôres, aqui denominada simplesmente geometria. Nos ítens seguintes são analisados os fatôres responsáveis pela introdução de êrros nas dosagens, e os processos analíticos, onde é enfatizado o método da dupla diluição com padrões, utilizado na parte experimental deste trabalho.

São apreciadas algumas das possíveis aplicações da metodologia proposta, principalmente no campo da pesquisa mineral e, a seguir a técnica apresentada é comparada a outros métodos analíticos, incluindo a própria fluorescência de raios X convencional. Três exemplos de dosagens efetivamente realizadas demonstram a praticidade e aplicabilidade do método.

I - INTRODUÇÃO

A possibilidade de excitar raios X característicos através de fontes radioativas foi descrita pela primeira vez em 1946 por Edwards e Pool. As dificuldades a serem superadas, porém, eram de tal ordem, que somente em 1958 seriam conhecidas as primeiras aplicações práticas da metodologia proposta. Com o advento das fontes radioisotópicas seladas e, mais recentemente, dos detetores de estado sólido, a técnica da fluorescência de raios X por excitação radioisotópica adquiriu novas perspectivas e sua utilização na indústria, engenharia, geologia, medicina e outros campos, tornou-se prática comum em vários países.

No Brasil, a técnica, embora conhecida, não é utilizada, salvo raras excessões, senão em pesquisas em alguns poucos institutos e, mesmo aí, suas múltiplas utilizações são pouco exploradas, como o demonstra o número extremamente reduzido de publicações em português sobre o tema.

Este trabalho representa uma pequena contribuição ao estudo da fluorescência de raios X por excitação radioisotópica no Brasil, procurando, ao mesmo tempo, mostrar algumas de suas aplicações mais imediatas em geologia.

II - CONCEITOS FUNDAMENTAIS

II.1 - O átomo

II.1.1. - Histórico

Até fins do século XIX as idéias existentes a respeito da estrutura atômica ainda não se encontravam definidas. No entanto, a produção de elétrons idênticos, como foram chamados, a partir de gases diferentes em tubos selados, mostrou que tais partículas eram parte integrante da matéria. Thompson (1904) admitia que os elétrons formavam a massa global do átomo e que se encontravam acomodados em uma esfera uniforme e positivamente carregada, de modo a apresentar um conjunto elétricamente neutro.

A primeira tentativa realmente séria para a elaboração de um modelo atômico foi feita por Rutherford (1911), ao interpretar a dispersão de partículas alfa por lâminas metálicas. Segundo ele, o átomo seria formado por um núcleo central, positivamente carregado, em torno do qual gravitariam, a uma distância relativamente grande, tantos elétrons quantos fossem necessários para assegurar a neutralidade do sistema. Segundo sua teoria, a estrutura do átomo seria algo muito semelhante ao sistema planetário, onde a força centrífuga dos elétrons, que se encontrariam ao redor do núcleo, equilibraria a força de atração, impedindo que eles se precipitassem sobre o núcleo. Os cálculos efetuados por Rutherford apresentam o átomo como um "vazio", pois os diâmetros dos núcleos oscilam entre 10^{-13} e 10^{-12} cm, enquanto que o átomo, em si, tem um diâmetro de cerca de 10^{-8} cm e o volume ocupado por suas partículas representa apenas 10^{-13} a 10^{-15} do volume total.

Rutherford admitiu ainda que o número dos elétrons periféricos seria igual ao número de ordem (Z) do elemento na classificação periódica, e que eles estariam sistematicamente distribuídos em sucessivas envoltórias concêntricas, cada vez mais afastadas do núcleo e designadas pelas letras K, L, M, N, etc, cada qual com um certo número máximo de elétrons.

No entanto, o modelo planetário de Rutherford apresentava uma contradição face aos princípios da eletrodinâmica classica. Segundo estes, o elétron girando ao redor de um núcleo deveria emi-

tir energia radiante sob forma de ondas eletromagnéticas. Esta emissão, feita à custa da energia cinética do elétron, faria com que ele se aproximasse cada vez mais do núcleo, descrevendo órbitas cada vez menores. Consequentemente, o átomo não seria estável.

Tal dificuldade foi superada por Niels Bohr (1913), que ligou o problema da estrutura do átomo à teoria quântica da energia radiante. Bohr postulou que o elétron somente seria capaz de girar em torno do núcleo segundo órbitas bem determinadas e que quaisquer modificações do conteúdo energético do átomo somente poderiam ter lugar quando um elétron passasse de uma órbita à outra. Posteriormente, Sommerfeld (1916) trouxe nova contribuição ao problema, admitindo a existência de órbitas elípticas e desenvolvendo a teoria da quantização do movimento do elétron. Em 1925, De Broglie introduziu o conceito de onda associada ao movimento corpuscular e, a partir de então, desenvolveu-se a teoria ondulatória que permitiu uma visão mais clara da estrutura extranuclear.

As primeiras teorias atômicas consideravam a presença de apenas 2 partículas, o elétron e o próton, este descoberto em 1920. Seu peso seria cerca de 1835 vezes o do elétron e sua carga de mesma magnitude, porém de sinal contrário. Com a descoberta do neutron por Chadwick, em 1932, partícula elétricamente neutra e de massa aproximadamente igual à do próton, o modelo nuclear próton-elétron cedeu lugar ao modelo próton-neutron. Neste modelo, o núcleo seria possuidor de um certo número de prótons, igual ao do elétrons, chamado número atômico (Z) e mais tantos neutrons (A-Z) quantos necessários para completar o número de massa (A).

II.1.2. - O átomo de Rutherford - Bohr

Para facilidade de raciocínio, é utilizado um modelo atômico simplificado, cujas características principais procurar-se-ão explanar aqui.

O átomo é um sistema em equilíbrio constituído por um núcleo, onde existem prótons e neutrons, e uma nuvem eletrônica ao seu redor, disposta em camadas. Essas camadas eletrônicas, designadas pelas letras K, L, M, N, etc. correspondem ao níveis energéticos e os diferentes níveis que os elétrons podem ocupar são identi-

ficados pelos chamados números quânticos. São eles:

n - número quântico principal. Indica a camada eletrônica e pode assumir valores que variam de 1 a n. São correspondentes às camadas K, L, etc.

ℓ - número quântico azimutal. Está relacionado com a forma do orbital. Assume valores desde 0 até (n-1)

m - número quântico magnético. Este indica a orientação do orbital em um campo magnético. Adquire valores entre $+\ell$ e $-\ell$.

s - número quântico de spin. Dá o sentido de rotação do elétron. Pode valer +1/2 e -1/2.

j - número de precessão interna. É o vetor soma de $\underline{\ell}$ e $\underline{s}$. Assume os valores $\ell \pm 1/2$, com excessão de 0 e -1/2.

Porém nem todas as transições entre os diferentes níveis de energia são possíveis. Existem determinadas regras, as Regras de Seleção, que determinam quais as possibilidades existentes. Essas leis, estabelecidas através dos princípios da Mecânica Quântica, podem ser resumidas nos seguintes ítens:

1. Δn deve ser sempre diferente de zero

2. $\Delta \ell$ sempre deve ser igual a ± 1

3. Δj deve ser igual a 0 ou ± 1

Assim, quando é eliminado um elétron da camada K, ocorre toda uma reorganização no átomo, de modo a manter o sistema em equilíbrio. A figura 1 mostra algumas das possibilidades existentes até a camada N, quando é deslocado um elétron K de um átomo.

O diagrama é também chamado de diagrama espectral e as linhas das transições possíveis entre as várias camadas chamam-se linhas espectrais.

A nomenclatura destas linhas é simples e consiste de:

1. Símbolo do elemento químico.

2. Símbolo da série (K, L, M, etc). A linha espectral se produz por uma transição à linha indicada pelo símbolo.

3. Uma letra grega como sub-índice que identifica a linha espectral particular desta série.

Por exemplo: Ni $K\alpha_1$; Au $L\beta_2$; Cu $K\alpha_2$

Esta explanação prévia será de muita utilidade na compreensão dos fenômenos da interação das radiações com a matéria, a serem vistos em um dos próximos ítens.

II.1.3. - Isótopos e Radioisótopos

Espécies atômicas de mesmo número atômico, (Z), ou seja, pertencentes ao mesmo elemento, apresentando, porém, diferentes números de massa (A), são chamados *isótopos*. No núcleo dos diferentes isótopos de um dado elemento, o mesmo número de prótons está combinado com número diferente de neutrons. Por exemplo, um núcleo de $^{35}_{17}$ Cl contém 17 prótons e 18 neutrons, enquanto que o $^{37}_{17}$ Cl contém 17 prótons e 20 neutrons. O deutério, $^{2}_{1}$ H, isótopo do hidrogênio, apresenta, em seu núcleo, um próton e um neutron.

A palavra isótopo tem sido usada, também, em um sentido mais amplo para significar qualquer partícula nuclear caracterizada por seus valores de A e Z. Neste sentido, ela pode ser substituída pelo termo *nucleído*, sugerido por Kohman e definido como "um átomo caracterizado pela constituição de seu núcleo, em particular pelo número de prótons e neutrons nele contido".

Alguns elementos, como o alumínio (Al), apresentam apenas um isótopo estável. O mais comum, porém, é apresentarem dois ou mais, chegando até dez (estanho-Sn). Quando um elemento apresenta vários isótopos, a proporção em que cada um entra na formação do

elemento natural pode ser considerada constante. O hidrogênio natural é formado, em média, por 99,985% de $^{1}_{1}H$ e por 0,01492% de $^{2}_{1}H$. Esta proporcionalidade é chamada *abundância isotópica*, podendo ser expressa em porcentagem.

Outro exemplo:

O oxigênio natural é constituído por 99,759% de $^{16}_{8}O$; 0,0374 de $^{17}_{8}O$ e 0,239% de $^{18}_{8}O$.

Os elementos apresentam também isótopos radioativos, naturais ou artificiais, emissores de radiações, que recebem o nome de *radioisótopos*. A subdivisão dos radioisótopos em naturais e artificiais é feita conforme existam ou não na natureza. Os artificiais são normalmente obtidos através do bombardeamento de elementos estáveis por corpúsculos ou fótons em aceleradores lineares e ciclotrons ou ainda por irradiação em reatores nucleares. Existem cerca de 1000 radioisótopos conhecidos, mas apenas 150 deles são utilizáveis, dadas as suas propriedades características, como energia de emissão, meia-vida, e outras.

II.2 - Radioatividade

II.2.1. - Histórico

A descoberta dos raios X por Roentgen (1895) provocou grande entusiasmo entre os cientistas da época e, consequentemente, a intensificação dos estudos à respeito do interessante fenômeno. Assim, outras importantes descobertas surgiram a partir das pesquisas realizadas em torno do assunto, a principal das quais foi a da radioatividade (Becquerel, 1896). Este francês, estudando determinados minerais de urânio, chegou à conclusão que estes emitiam radiações capazes de impressionar placas fotográficas e atravessar certos materiais. Porem, foi graças ao casal Curie (Pierre e Marie) que os estudos neste campo se desenvolveram. Em 1898, os dois eminentes pesquisadores chegaram à descoberta de dois elementos, o polônio e

o rádio, introduzindo o termo *radioatividade* para explicar seus efeitos: eram capazes de impressionar chapas fotográficas, produziam cintilações em determinadas substâncias e ionizavam os gases.

II.2.2. - As radiações alfa, beta e gama

A partir das investigações de Rutherford, em 1898, têm sido estudados os diferentes tipos de emissão das substâncias radioativas. Basicamente, elas são de dois tipos: as corpusculares (α e β) e as eletromagnéticas (γ).

1. RADIAÇÕES ALFA (α) - Radiação α é o nome genérico aplicado a emissão de partículas que possuem 2 prótons e 2 neutrons, podendo ser representadas simbolicamente por $^{4}_{2}\alpha$ (semelhantes ao núcleo do hélio). São produzidas em sistemas que sofrem mutações nucleares, principalmente elementos de número atômico elevado. Apresentam como propriedades inerentes: baixo poder de penetração, alto teor de ionização e capacidade de excitação, fazendo com que sejam produzidos raios X característicos.

2. RADIAÇÃO BETA (β) - São partículas carregadas (elétrons), designados por β^- e β^+, porém de origem nuclear. Interagem com a matéria, provocando ionização, excitação e radiação de freamento (estas últimas associadas à emissão de raios X.

3. RADIAÇÃO GAMA (γ) - É uma radiação eletromagnética que se origina dentro do núcleo (o que a diferencia dos raios X) devido à condições energéticas instáveis. Ela interage com a matéria através de 3 efeitos: fotoelétrico, Compton e formação de pares. A energia E_γ para cada um dos fótons é bem definida, mas um elemento pode emitir radiações γ de diferentes energias, como por exemplo o ^{60}Co que emite 2 raios gama de energias 1,27 MeV e 1,33 MeV, respectivamente. 1 eV é a energia adquirida por um elétron quando submetido a uma diferença de potencial de 1 Volt. Corresponde à $1,6 \cdot 10^{-12}$ -

erg. Seus múltiplos são o quiloeletron-volt (keV) e o mega-eletron-volt (MeV), respectivamente 10^3 e 10^6 de seu valor.

II.2.3. - Lei fundamental do decaimento radioativo

A emissão de radiações se dá ao acaso, não sendo possível prever qual átomo irá se desintegrar em um dado instante. Pode-se, no entanto, estabelecer um dado tempo perfeitamente definido, no qual metade dos átomos de uma determinada substância ter-se-á desintegrado. Este tempo é chamdo *meia-vida* (T 1/2).

A velocidade de desaparecimento destes átomos, chamada *atividade* (A), é dada por:

$$A = -\frac{\Delta N}{\Delta t} \qquad (1)$$

A velocidade de desintegração é proporcional ao número de átomos presentes e, assim:

$$-\frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda . N \qquad (2)$$

Desenvolvendo matemáticamente a expressão acima, pode-se obter:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda . N \qquad (3)$$

ou

$$-dN = \lambda . N . dt \qquad (4)$$

Dividindo ambos os membros por N:

$$-\frac{dN}{N} = \lambda . dt \qquad (5)$$

e integrando:

$$- \int \frac{dN}{N} = \lambda . \int dt \qquad (6)$$

Aplicando logarítmos naturais:

$$- \ell nN = \lambda . t + c \qquad (7)$$

Considerando t = 0 e N = No, obtem-se:

$$c = -\ell nN_o \qquad (8)$$

Substituindo o valor de c obtido em (8) na expressão (7), pode-se dizer que:

$$-\ell nN = \lambda . t - \ell nN_o \qquad (9)$$

ou ainda,

$$-\ell nN + \ell nN_o = \lambda . t \qquad (10)$$

E mais:

$$\ell n \frac{N}{N_o} = - \lambda . t \qquad (11)$$

Obtendo o antilogarítmo da expressão acima, tem-se:

$$\frac{N}{N_o} = e^{-\lambda . t} \qquad (12)$$

Que exprime a lei básica do decaimento radioativo:

$$N = N_o . e^{-\lambda . t} \qquad (13)$$

Onde:

N_o = número de átomos do elemento ou substância no tempo t = 0

N = número de átomos do elemento ou substância após um intervalo de tempo Δt

λ = constante de desintegração, característica para cada nucleído

c = velocidade de propagação da luz no vácuo

Na prática não se trabalha com o número de átomos, mas com a atividade, que pode ser expressa mais simplificadamente por:

$$A = \lambda . N \qquad (14)$$

onde λ e N possuem os significados já definidos anteriormente.

A atividade de uma substância radioativa é expressa em desintegrações por unidade de tempo. A unidade de atividade denomina-se Curie (Ci) e 1Ci = $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. Seus submúltiplos mais utilizados são o milicurie (mCi), igual a 10^{-3}Ci e o microcurie (μCi), igual a 10^{-6}Ci.

II.3 - Interação das radiações com a matéria

As radiações, tanto corpusculares quanto eletromagnéticas, ao interagirem com a matéria provocam uma série de efeitos. Para melhor visualizá-los, subdivide-se estes fenômenos em 2 partes distintas.

II.3.1. Interação de partículas carregadas com a matéria.

Tais partículas podem ser radiações α ou β, prótons, elétrons, íons deutério, etc, e provocam a ionização do meio, embora possam produzir excitação como efeito subsidiário.

A ionização é caracterizada pelo deslocamento de um elétron das últimas camadas de um átomo, produzindo-se, assim, um

par de íons (figura 2). A partícula perde parte de sua energia no processo.

II.3.2. Interação de fótons com a matéria

Quando a interação se dá entre a matéria e fótons, ou seja, radiações eletromagnéticas, podem ocorrer quatro efeitos principais:

1. EFEITO FOTOELÉTRICO (τ) - No efeito fotoelétrico (esquematizado na figura 3), o fóton tranfere toda a sua energia para um eletron dos níveis mais internos do átomo (normalmente da camada K). O elétron adquire, então, uma determinada energia cinética Ec dada por:

$$Ec = E_{\gamma} - E_{\ell} \qquad (15)$$

sendo:

E_{γ} a energia do fóton incidente e,
E_{ℓ} a energia necessária para arrancar o elétron.
Este fato vem demonstrar que para um determinado sistema experimentar efeito fotoelétrico, a energia E_{γ} dos fótons incidentes deve ser superior a energia de ligação dos elétrons desse sistema.
Concomitantemente, um elétron irá passar para a camada desfalcada e, passando de nível energético superior para um inferior, emitirá energia sob forma de raios X.
A probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico quando da interação de um fóton com a matéria é proporcional ao quádruplo do número atômico (para energias até 1 MeV).

2. EFEITO COMPTON (σ) - Neste caso, o foton ao interagir com elétrons dos níveis mais externos do átomo (figura 4) transfere a estes parte de sua energia, sendo a distribuição proporcional ao ângulo de saída do foton incidente.
A probabilidade de ocorrência do efeito Compton é proporcional ao número atômico Z do elemento em estudo.

3. EFEITO DE PRODUÇÃO DE PARES (π) - Trata-se da transferência de energia em matéria segundo a conhecida teoria desenvolvida por Einstein e expressa pela fórmula:

$$E = m.c^2 \qquad (16)$$

sendo m a massa do corpo envolvido e c a velocidade da luz no vácuo,ocorrendo sob ação de um campo nuclear (figura 5). A energia mínima que o fóton deve ter para produzir o par de elétrons é de 1,02 MeV. O excesso é fornecido aos elétrons sob forma de energia cinética,segundo o ângulo de saida dos mes - mos.

O elétron negativo produzido interage com a matéria, perdendo sua energia. O elétron positivo age de modo semelhante, porem ao perder sua energia cinética, interage com um elétron e se aniquilam, produzindo 2 fotons com energia E = 0,511 MeV cada um.

4. RADIAÇÃO DE FREAMENTO - Partículas carregadas, como elétrons, radiações α, etc., quando interagem com a matéria dissipam energia ,principalmente em excitação e ionização de átomos e moléculas. No entanto, pequena parte desta energia é perdida sob a forma de radiação. Este efeito é conhecido internacionalmente pela designação alemã "bremsstrahlung" ou radiação de freamento. A energia é perdida devido a aceleração que a partícula adquire ao interagir com o campo Coulombiano do núcleo. Desta maneira, a energia cinética converte-se em eletromagnética e são produzidos raios X, com espectro contínuo de energias. Este tipo de efeito tem uma importância secundária em relação aos outros, embora em fluorescência de raios X por excitação radioisotópica seja de utilidade em casos específicos.

II.3.3. Probabilidade de ocorrência dos vários efeitos

A probabilidade de ocorrência dos efeitos varia também com a energia. Um gráfico energia - probabilidade de ocorrência é mostrado na figura 6. Pode-se verificar que abaixo de 1 MeV predomina o efeito fotoelétrico (região de fluorescência de raios X). Aci-

ma desta energia, começa a predominar o efeito Compton, até 10 MeV, onde a probabilidade de ocorrência de formação de pares é maior.

II.4 - Raios X

II.4.1. - Natureza e origem dos raios X característicos

Os raios X podem ser definidos como sendo um tipo de radiação eletromagnética de comprimento de onda compreendido entre 10^{-5} e 10^{2} angstrons, produzida principalmente por transições eletrônicas nas órbitas dos átomos.

Assim sendo, quando um fóton arranca um elétron das camadas mais internas de um átomo, existe toda uma série de transições praticamente simultâneas de elétrons, de maneira a fazer com que o sistema fique equilibrado. Tais transições (já mostradas esquematicamente na figura 1) são acompanhadas por emissões de raios-X que recebem, no seu conjunto, o nome de espectro. Um diagrama que ilustra a relação intensidade das linhas espectrais-energia da emissão poderia ser esquematizado da maneira vista na figura 7.

A intensidade relativa das linhas varia de elemento para elemento, pois depende da probabilidade relativa de ocorrência das respectivas transições eletrônicas. Assim, a relação $I_{k\alpha}$: $I_{k\beta}$ é cerca de 25:1 no caso do Al, 5:1 para Cu e 3:1 para Sn. Isto é devido ao fato de que a linha $K\beta$ se origina em uma transição $M \rightarrow K$ ou $N \rightarrow K$ e, para os elementos de baixo número atômico, essas camadas não estão completamente preenchidas. As linhas L não aparecem nos elementos leves por esta mesma razão. Suas energias são muito menores que as correspondentes para a série K.

Na prática, por problemas de resolução de energias pelos detetores, não é possível obter as linhas completamente separadas. Normalmente, $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ não são resolvidas completamente e $K\beta_1$ - $K\beta_2$ começam a separar-se para elementos de número atômico médio, quando é utilizado um detetor de Si(Li). Com respeito a série L, aparecem, normalmente, 3 picos bem evidentes $L\alpha_{1,2}$, $L\beta$ e $L\gamma$. Para os elementos mais pesados começam a separar-se os $L\beta$.

II.4.2. - Relação entre número atômico e energia

O comprimento de onda λ dos raios X é função do número atômico Z. Como os raios X característicos se originam nas camadas eletrônicas mais internas, não existe relação intrínseca com a valência, ou seja, não é uma função periódica.

Esta dependência é dada pela lei de Moseley:

$$\upsilon^{1/2} = \frac{c}{\lambda}^{1/2} = k_1 \ (Z-k_2) \qquad (17)$$

onde:

υ é a frequência da radiação (em s^{-1} ou hertz -)
c é a velocidade de propagação da luz no vácuo (em cm/s)
λ é o comprimento de onda (em cm)
k_1, k_2 são constantes diferentes para cada linha espectral

Deve-se ter em mente, também, que a relação entre energia e comprimento de onda é expressa por:

$$E \ (keV) = \frac{12,39644}{\lambda \ (\mathring{A})} \qquad (18)$$

II.4.3. - Formas de excitação

A excitação dos átomos, com a consequente produção de raios X, pode ser realizada por diferentes processos, normalmente agrupados em duas categorias:

1. EXCITAÇÃO PRIMÁRIA - Nesta, os átomos são bombardeados com elétrons ou com partículas carregadas de alta energia. O que ocorre, então, no átomo, está representado na figura 8. Convém ressaltar que os elétrons de alta energia são produzidos nos tubos de raios X quando se bombardeia o anticátodo com elétrons acelerados em um campo elétrico. Neste tipo

de excitação, apenas uma parte dos elétrons de alta energia choca-se com os elétrons do elemento a ser excitado. Os outros, ao passarem pelo campo elétrico do núcleo, experimentam uma desaceleração. Neste processo de freamento emitem raios X cuja energia varia, em forma contínua, desde zero até uma valor máximo igual à energia que possuia o elétron. Por esta razão, este espectro contínuo variará ao ser aumentada a diferença de potencial aplicada ao tubo de raios X (figura 9).

2. EXCITAÇÃO SECUNDÁRIA OU FLUORESCENTE - Neste caso, a excitação é produzida por fótons de alta energia, que podem ser raios X provenientes de um tubo de raios X ou ainda radiações γ ou X provindas de uma fonte radioativa.
O fóton incidente transmite toda a sua energia ao elétron orbital, o qual é arrancado e expelido do átomo (efeito fotoelétrico - figura 3).

Existem ainda outros processos, associados à desintegração radioativa, nos quais podem produzir-se raios X, como a captura eletrônica (ex: $^{55}_{26}Fe \xrightarrow{C.E.} {}^{55}_{25}Mn + MnK\alpha$) ou devidos aos elétrons de conversão interna (ex: $^{69m}Zn \rightarrow {}^{69}Zn + ZnK\alpha$).

II.5 - Absorção das radiações

Seja um determinado feixe de fótons que incida sobre um anteparo de determinado material de espessura d com uma intensidade I_o. Nestas condições, a intensidade I deste feixe de fotons depois de passar pelo anteparo é dada por:

$$I = I_o \cdot e^{-\mu d} \qquad (19)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear, expresso em cm^{-1}, e depende do material.

Outra maneira usual de expressar espessuras é por meio da densidade superficial ($d.\delta$).

Se na equação (19) multiplicarmos e dividirmos o expoente por δ, teremos:

$$I = I_o . e^{-\frac{\mu . \delta}{\delta} . d} \qquad (20)$$

ou:

$$I = I_o . e^{-\mu m . D} \qquad (21)$$

sendo:

δ a densidade do corpo
D a densidade superficial
μm o coeficiente de absorção de massa

O coeficiente de absorção de massa μm é praticamente independente do material.

Quando o meio absorvente é composto por vários elementos ou trata-se de um composto químico contendo os elementos A, B, C, ...N, em frações em pêso M_A, M_B, M_C, ..., M_N, então:

$$\mu m = \Sigma Mi . \mu mi \qquad (22)$$

Como já foi dito, quando da interação da radiação com a matéria podem se produzir três efeitos principais: fotoelétrico, Compton e formação de pares. O coeficiente de absorção μ representa, então, o efeito de absorção total, podendo ser separado nos coeficientes parciais:

$$\mu = \tau + \sigma + \pi \qquad (23)$$

II.5.1. - Limiares de absorção

Outro fato de grande importância e que deve ser mencionado é o da existência de uma proporcionalidade inversa entre μm e

a energia dos fótons incidentes, ou seja, quanto maior a energia dos fótons, mais penetrantes, e, consequentemente, menos absorvi - dos.

No entanto, esta relação não é contínua e a essas descontinuidades existentes é dado o nome de limiares de absorção (figura 10).

Essas descontinuidades ocorrem quando a energia do fóton incidente é igual a energia de ligação do elétron com o qual ele interage. Para uma energia incidente inferior a esse valor, os fótons não podem experimentar efeito fotoelétrico e são menos absorvidos que para uma energia de ligação superior.

II.5.2. - Relação entre o coeficiente de absorção de massa e o número atômico

Para energias constantes, μm aumenta com o número atômico, uma vez que elementos mais pesados detem os fótons com maior eficiência. Esta relação pode ser expressa em têrmos quantitativos pela lei de Bragg-Pierce:

$$\mu m \ (cm^2/g) = K \ . \ Z^4 \ . \ E^{-3} \qquad (24)$$

onde:

K é uma constante
Z é o número atômico do elemento
E é a energia do fóton incidente (em eV)

II.6 - Rendimento de fluorescência

De acordo com o visto, até aqui, quando se produz uma vaga em uma das camadas eletrônicas de um átomo, esta é imediatamente ocupada por um elétron de uma camada mais externa do átomo, emitindo raios X característicos. Um processo competitivo é o da emissão de elétrons Auger. Neste, o raio X não chega a sair do átomo

sendo sua energia cedida a um elétron que é expulso do átomo (figura 11).

O efeito Auger é mais comum em elementos de número atômico baixo, uma vez que a energia de ligação dos elétrons nos átomos destes elementos é pequena. Pela mesma razão, a série L apresenta maior incidência do fenômeno que a K.

Como consequência direta do efeito Auger, a intensidade das linhas de uma certa série é menor do que a esperada em função do número de vagas produzidas no orbital.

Define-se, então, rendimento de fluorescência (ω) para uma determinada camada de um átomo como sendo o número de fótons de todas as linhas espectrais que decaem até esta camada por unidade de tempo, dividido pelo número de vagas produzidas na mesma camada deste mesmo átomo no mesmo espaço de tempo. Por exemplo, para a camada K, o rendimento de fluorescência ωk é dado por:

$$\omega k = \frac{(nk)i}{Nk} = \frac{nk\alpha_1 + nk\alpha_2 + nk\beta_1 +}{Nk} \qquad (25)$$

O rendimento de fluorescência ω é função do número atômico e esta relação pode ser notada à figura 12.

A principal conclusão que pode-se tirar da análise do gráfico da figura 12 é que, sempre que possível, deve-se excitar a camada K para obtenção de maior rendimento e maior penetração dos raios X característicos da amostra.

III.- FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA

III.1 - Considerações gerais sobre o método

III.1.1. - Equipamento

Um aparelho de análise por fluorescência de raios X por excitação radioisotópica consiste, basicamente, dos seguintes componentes: uma fonte radioisotópica selada para a excitação da amostra, um sistema detetor que seleciona as energias dos raios X característicos excitados, medindo sua intensidade e a aparelhagem eletrônica para amplificar e ler os sinais enviados, correlacionando os elementos presentes na amostra a suas respectivas concentrações.

A figura 13 mostra, esquematicamente, dois tipos convencionais de aparelhos: um deles, portátil, para a análise de um único elemento no campo com o uso de filtros para a seleção das energias, e um outro, bem mais sofisticado, para análise de grande número de elementos, utilizando um detetor tipo estado-sólido de Si(Li).

III.1.2. - Excitação da amostra - Fontes

Emissores alfa (α), beta (β), gama (γ) e de raios X tem sido utilizados, uns com melhor resultados que outros, como fontes para excitar raios X característicos. As fontes emissoras de raios γ e X, primárias e secundárias, são as mais utilizadas por emitirem um número mínimo de linhas do espectro.

A vantagem oferecida por estes dois tipos de fontes é que elas excitam os raios X característicos de um dado elemento com um mínimo de fundo (background), no intervalo de energias mais conveniente, com o máximo de eficiência. Atualmente existe grande número de fontes disponíveis no intervalo de energias mais próprio para cada caso, desde 5 até 150 keV, com atividades, meias-vidas e geometrias as mais convenientes.

Emissores de radiação de freamento (bremsstrahlung)

são fontes secundárias excitadas por partículas β e, usualmente, apresentam-se sob a forma de uma mistura do emissor β e de um elemento-alvo. O espectro de bremsstrahlung é contínuo e apresenta certa semelhança com aquele emitido por tubos de raios X. Sua principal desvantagem é a radiação de fundo (background) do espalhamento que acompanha a excitação dos raios X característicos. A excitação direta utilizando partículas beta é também utilizada, porém - apresenta 2 grandes inconvenientes, quais sejam, a excitação de radiação de fundo proveniente da radiação de freamento na amostra e o espalhamento de grande parte das partículas β incidentes.

Excitação por emissores α torna-se eficiente somente para energias inferiores a 2 keV e, via de regra, complementam a realizada por raios X e γ.

1. FONTES PRIMÁRIAS DE RAIOS X E GAMA - Os critérios para a escolha de uma fonte para excitar os raios X característicos d e um certo elemento contido numa amostra devem ser os seguintes:

   1. deve emitir o menor número de linhas do espectro.
   2. deve ter a energia de excitação mais apropriada possível, abaixo de 150 keV.
   3. não apresentar radiações β ou γ de alta energia.
   4. sua meia vida (T 1/2) deve ser de, no mínimo, um ano.
   5. atividade específica alta o suficiente para garantir uma emissão de cerca de 10^7 a 10^8 fótons/s por cm^2 de superfície de amostra.
   6. seu preço não deve exceder US$ 200 (200 dólares) por 10^7 fótons/s emitidos.

   A Tabela I fornece uma série destas fontes e suas propriedades principais.

   Como será visto com maior detalhe mais adiante, as dimensões e a geometria do recipiente que contém a fonte são bastante importantes no desenho e construção do cabeçote dos aparelhos de medida. Devido a problemas de auto-absorção no intervalo de energias visto acima, é bastante difícil fabricar uma fonte compacta que associe emissão eficiente da radiação requerida com o tipo ideal de recipiente para o material

radioativo. Todas as características,suas vantagens e desvantagens, tipos de fontes e sua geometria são bem discutidas - na literatura e não constituem o objetivo do presente trabalho.

A figura 14 mostra os tipos de encapsulações mais utilizadas para energias entre 10 e 100 keV. O tipo b é similar ao da fonte de ^{55}Fe que foi usada em algumas das determinações neste trabalho. O material é colocado na cápsula primária através de eletrodeposição ou sob forma de uma pastilha coberta por um esmalte de alumínio ou cerâmica.

Cabe aqui uma pequena explicação sobre o porque do uso de fontes anelares e puntuais, os dois tipos utilizados nas determinações práticas que constam deste trabalho. As fontes anelares, apresentam a vantagem da maior área disponível para a excitação mais eficiente das amostras, enquanto que as puntuais oferecem uma atividade maior concentrada em uma - área menor, o que em certos casos é extremamente útil.

2. FONTES SECUNDÁRIAS - As principais propriedades deste tipo de fontes,notadamente aquelas mais utilizadas,estão relacionadas na Tabela II.Existem várias tabelas e catálogos que relacionam as muitas fontes secundárias e suas características.

O conjunto fonte-alvo, consistindo de um emissor de radiação γ ou X e de um elemento não radioativo, apresenta a vantagem da escolha do elemento-alvo mais conveniente para cada elemento a ser analisado,oferecendo um espectro de raios X característicos sem interferências consideráveis.Esse conjunto deve obedecer especificações cuidadosas para prevenir possíveis perdas de fótons causadas por geometrias desfavoráveis. Na figura 15 podem ser observados alguns tipos de fontes secundárias utilizando elementos-alvos.

Existem,porém,algumas desvantagens,entre as quais a grande - distância fonte-alvo-amostra, fazendo com que grande parte dos fótons produzidos se perca, e a eficiência de excitação do elemento-alvo, nem sempre a ideal para o elemento a ser dosado na amostra. A junção dos dois fatôres torna o método inviável para grande número de aplicação.

3. PROTEÇÃO RADIOLÓGICA - O problema da proteção radiológica é vastíssimo e muito bem desenvolvido na literatura especializada. Não sendo este o objetivo do presente trabalho, basta dizer que as fontes disponíveis cumprem rigorosamente as regulamentações internacionais existentes a respeito, sendo seu uso controlado e verificado pelas autoridades competentes.

III.1.3. - Resolução de Energias

Ao se trabalhar com radiações monoenergéticas, obtem-se um pico de certa largura, largura esta inversamente proporcional à resolução do detetor utilizado. A resolução é definida pela expressão:

$$R = \frac{\Delta E}{E} \qquad (26)$$

onde ΔE = largura do pico obtido tomada à meia altura, e

E = energia do fóton emitido.

Quando o espectro a ser medido é simples e não apresenta raios X de energias muito próximas, pode-se trabalhar com detetores de baixo poder de resolução. Na prática, porém, é conveniente isolar a radiação ou radiações não desejadas, o que pode se realizado por meio de filtros balanceados.

Outro aspecto do problema da resolução de energias reside no fato de que quanto melhor a resolução de um dado pico, maior a sensibilidade da análise, devido à presença de um background contínuo abaixo dele que, mesmo sendo muito menor que nos aparelhos convencionais, não pode ser desprezado. Uma vantagem no uso de fontes monoenergéticas é que o background de espalhamento pode ser concentrado longe o bastante do pico para permitir, inclusive num sistema de análise de baixa resolução, sensibilidades analíticas da ordem de partes por milhão (ppm). Como a resolução dos espectrômetros de Si(Li) aumenta com o uso de radiações monoenergéticas, atualmente tem sido obtidas sensibilidades particularmente altas através deste método.

III.2 - Detetores

Para a maior parte dos aspectos da Fluorescência de raios X por excitação radioisotópica, apenas 4 tipos de detetores precisam ser considerados: cintiladores, contadores proporcionais, câmaras de ionização e detetores tipo estado sólido. Cada um deles apresenta uma determinada característica que o torna particularmente útil para uma certa aplicação.

Em geral, os cintiladores são usados para raios X de energias acima de 5 keV. No entanto, recentes aperfeiçoamentos em seus tubos fotomultiplicadores aumentaram o campo de ação destes detetores de modo tal que hoje são usados detetores de NaI (Tℓ) para medir raios X da camada K do enxofre (2,3 keV). Este é, praticamente, o limite inferior de deteção do cristal de NaI (Tℓ) uma vez que o ar existente entre a amostra e o detetor torna-se um grande atenuador para os raios X de energias mais baixas.

Os contadores proporcionais oferecem a vantagem de seu maior poder de resolução, associado à habilidade de discriminar os raios X característicos da radiação de espalhamento, através da escolha do gás mais conveniente.

Como resultado do aperfeiçoamento de suas janelas de Berílio, finas e hermeticamente fechadas, os contadores proporcionais chegam a detetar energias da ordem de 1,5 keV ($K_{\alpha}Al$-1,48 keV), embora, para tal, seja necessário vácuo ou atmosfera impregnada de hélio ou hidrogênio. Quando poder de resolução para maiores energias é uma necessidade, este tipo de detetor pode ser utilizado,com eficiência,para energias superiores a 20 keV, energias estas que incluem as linhas K dos elementos de baixo e médio número atômico e as L dos elementos de número atômico elevado. Porém, existem certas características indesejáveis na operação de contadores proporcionais nestas energias. Por exemplo, o efeito de carga espacial age no sentido de reduzir o tamanho do pulso enquanto aumenta a contagem detetada e o efeito da parede do detetor reduz a resolução do aparelho,produzindo um fotopico não Gaussiano. Estes efeitos podem ser particularmente importantes quando da dosagem de elementos em baixas concentrações.

O uso de câmaras de ionização está restrito ao campo industrial, por exemplo em medidas de espessura, onde a estabilida-

de é o requisito primário.

O advento dos detetores de silício e germânio ativados com lítio (Si(Li) e Ge(Li)), tipo estado sólido, com resolução superior a 400 eV, fez com que as técnicas não dispersivas de fluorescência de raios X adquirissem novas perspectivas e horizontes mais amplos surgissem. A maior vantagem deste tipo de detetor é sua capacidade de coletar, simultâneamente, um espectro completo e bem resolvido de uma quantidade bastante apreciável de elementos contidos em uma amostra. Isto é ideal para análises qualitativas em amostras desconhecidas, e o equipamento que existe atualmente é bastante indicado para este tipo de aplicação.

A necessidade de resfriamento criogênico para o detetor e pré-amplificador pode ser considerada uma desvantagem prática do aparelho, mas, devido a isto, sua estabilidade é superior à dos tubos convencionais de raios X, aos tubos fotomultiplicadores - ou dos contadores proporcionais. E é exatamente por causa da baixa temperatura que o equilíbrio do cristal de Si com impurezas de Li é mantido, permitindo assim, o desenvolvimento de certas propriedades elétricas que o tornam um semicondutor.

Um termo de comparação para seu desempenho frente a outros sistemas não é muito fácil de ser quantificado, porém poder de resolução, baixos limites de deteção, tamanho e estabilidade da aparelhagem devem ser levados em conta em uma tentativa nesse sentido. A figura 16 compara o poder de resolução de energias de diversos tipos de detetores no intervalo de energias de 1 a 1000 keV.

A eficiência dos detetores de Si(Li) e Ge(Li) para fótons com energias entre 3 e 100 keV pode ser analisada na figura 17. Observa-se que, para o mesmo intervalo, a eficiência do detetor de Ge(Li) se mantém ao redor de 100%, excessão feita à região de baixas energias onde seu comportamento se assemelha ao Si(Li).

III.2.1. - Filtros balanceados

Convém ressaltar,a princípio,que os filtros balanceados são de especial interesse para os aparelhos portáteis, cujos detetores apresentam baixo poder de resolução. Em laboratório onde existam detetores de alto pode r de resolução (Si(Li)), tais fil-

tros não são utilizados. Caso seja necessário, a seleção de energias pode ser obtida com a aparelhagem eletrônica apropriada já acoplada ao aparelho.

Os filtros tem a forma de folhas delgadas colocadas sobre a janela do detetor. Através do ajustamento da espessura, a transmissão dos raios X através de dois filtros de elementos de números atômicos adjacentes ou contíguos, não é possível, a não ser por uma estreita faixa de energias, a "janela", localizada entre os respectivos limiares de absorção. A figura 18 mostra as curvas de transmissão para um par de filtros balanceados níquel/cobre. Verifica-se que o Zn $K\alpha$ está na janela e, deste modo, pode ser separado de outros raios X que poderiam interferir, a não ser do Cu$K\beta$. O isolamento do raio X nessa faixa de energias é completado pela medida da quantidade de radiação, emitida pela amostra e transmitida - através de cada um dos filtros e subtraídas uma da outra.

Todas as medidas podem ser realizadas com o mesmo detetor pela troca ou rotação de um ou dos dois filtros.

Estes filtros são fabricados a partir de lâminas metálicas ou óxidos dos elementos. Neste último caso, o óxido é colocado em placas de plástico ou resina especial que, após endurecimento, sofrem desgaste até adquirirem a espessura ideal para o fim a que se destinam.

III.3 - Geometria

O caráter prático das configurações fonte-amostra-detetor, ou simplesmente geometria, como as vistas na figura 19, é conferido pela obediência a alguns requisitos, tais como:

1. A geometria deve ser o mais eficiente possível. Este parâmetro é definido como a relação entre a intensidade do fóton que atinge o detetor e a intensidade com que o mesmo foi emitido pela fonte, considerando-se a amostra como um meio refletor perfeito.

2. A radiação de fundo (background) devida à transmissão direta da radiação da fonte ao detetor deve ser desprezível.

3. Deve haver o mínimo possível de radiação de fundo devida ao espalhamento ou fluorescência na estrutura da aparelhagem.

4. A relação fluorescência-intensidade da radiação de espalhamento deve ser a maior possível.

5. A sensibilidade em relação a possíveis movimentos da amostra em relação ao detetor deve ser a mínima possivel.

6. A blindagem deve ser suficiente para reduzir a taxa de dose da radiação aos níveis regulamentares em pontos acessíveis fora do cabeçote de medidas.

O perfeito ajuste de cada uma das configurações possíveis é produto do interrelacionamento de vários fatores e é característico para cada conjunto. Porém, através de experiências realizadas, chegou-se a uma curva que relaciona contagem normalisada à distância amostra-detetor (para fontes centrais e laterais) (figura 20). Nela verifica-se que a distância ótima para a medida de amostras em pó ou sob forma de pastilhas está ao redor de 1,8 cm, enquanto que amostras cujas superfícies não sejam preparadas devem ser medidas a uma distância aproximada de 2,3 cm para que a contagem seja compensada. Deve-se dizer que esta distância considerada ideal para a realização das medidas varia também com a energia da fonte.

IV - EQUAÇÃO BÁSICA E ÊRROS

IV.1 - Equação Básica

A inclusão desta parte dedutiva tem por objetivo tornar possível maior precisão e permitir uma previsão dos resultados a serem obtidos na prática. O modêlo a partir do qual raciocinar-se-á pode ser visto na figura 21. Visando simplificar as equações deve-se fixar duas suposições: a primeira delas, que a radiação incidente e a emitida penetrem e deixem a amostra perpendicularmente à esta (condição satisfatória para emissões a partir de fontes anulares, centrais e laterais). A segunda é quanto à penetração da radiação emitida no espécime, cuja espessura deve ser sensívelmente menor comparada às distâncias fonte-amostra e amostra-detetor. Isto permite que fatores geométricos e relativos à interação da radiação com a matéria sejam considerados separadamente, simplificando, em muito, o processo. As condições acima são completamente válidas até cerca de 50 keV, especialmente para elementos de baixo número atômico, embora até 100 keV a precisão seja bastante razoável.

O fluxo de radiação fluorescente emitida a partir de um elemento a disperso em uma camada de espessura δx (g/cm^2), numa profundidade x (g/cm^2), é expresso por:

$$\delta I_{Fa} = KI_o \cdot \omega \cdot \tau \cdot ra \cdot \delta x \cdot e^{-\mu_1 x} \cdot e^{-\mu_2 x} \qquad (27)$$

onde K representa a eficiência do detetor quanto à geometria, ra é a fração em peso do elemento a, ω é o rendimento da fluorescência do elemento a para os raios X característicos excitados (normalmente ωk para os raios X da camada K) e τ é o coeficiente de absorção devido ao efeito fotoelétrico para o elemento a na camada eletrônica de onde provem os raios X característicos.

Para o caso de fontes que emitam mais de uma linha do espectro (polienergéticas), a equação deve ser calculada apenas para uma ou, no máximo, duas das mais importantes delas.

A equação é normalmente utilizada no cálculo de contagem, sensibilidade de contagem em relação à concentração, relação entre as radiações fluorescente e espalhada, e efeitos de absorção intensificação da radiação pela matriz em materiais homogêneos.

IV.2 - Fontes introdutoras de êrro

Os êrros em fluorescência de raios X podem ser classificados quanto à origem em dois grupos principais (Tabela III), quais sejam:

1. Êrros casuais ou aleatórios
2. Êrros sistemáticos

Dentre os relacionados no segundo grupo, os que requerem maior atenção e cuidado são os êrros devidos à amostra, mais comumente denominados de efeitos de matriz. Não é a intenção nem o objetivo deste trabalho discutir em pormenores o que seja o efeito de matriz, mas apresentá-lo de maneira geral e em poucas palavras é indispensável, uma vez que é fator preponderante na introdução de êrros sistemáticos em dosagens por fluorescência de raios X.

Cumpre, primeiramente, definir o que seja matriz. Por matriz entende-se o meio no qual está diluido o elemento a ser medido. Seus efeitos podem, basicamente, ser agrupados em duas categorias distintas: as interações elementares e os efeitos físicos.

As *interações elementares* compreendem os efeitos de absorção e intensificação das radiações, provenientes dos seguintes fenômenos:

1. A matriz absorve os raios X primários; ela deve possuir um coeficiente de absorção maior ou menor para raios X primários e deve absorver ou transmitir preferencialmente as energias, que excitam mais eficientemente o elemento a ser analizado, ou seja, aquelas que se encontram mais próximas do limiar de absorção do elemento a ser analisado, em sua região de energias crescentes.

2. A matriz observe a radiação secundária emitida pelo elemento a ser analisado; ela deve possuir um coeficiente de absorção maior ou menor que o do elemento a ser dosado e deve absorver ou transmitir preferencialmente sua energia.

3. Os elementos que constituem a matriz emitem suas linhas carac

terísticas, que irão se situar na região de energias crescentes, considerando-se o limiar de absorção do elemento a ser analisado. Haverá a excitação e a consequente emissão adicional de fótons.

Existe um grande número de técnicas que visam minimizar ou mesmo eliminar, este tipo de efeito. Algumas, baseadas em cálculos teóricos, utilizam computadores. Outras lançam mão de técnicas especiais na preparação da amostra, incluindo diluições, fusões, adição de padrões e outras. As condições em que são utilizadas variam de autor para autor, não existindo uma definição a respeito.

Os *efeitos físicos* compreendem os efeitos devidos a composição química da amostra e os efeitos de superfície e tamanho das partículas.

A composição química da amostra irá influir sempre, uma vez que, em um sistema heterogêneo, a intensidade da radiação fluorescente devido a uma certa concentração de um elemento, depende da composição da partícula que contem este elemento, mesmo que a concentração de partículas seja pequena o suficiente para que se considere desprezível seu efeito em relação ao do sistema. Um exemplo prático: a intensidade obtida com 0,1% de Fe sob forma de pirita presente em um arenito é diferente daquela que se obtém com a mesma concentração do elemento sob forma de magnetita na mesma rocha e nas mesmas condições.

Eliminar este efeito é muito difícil. Ele pode ser minimizado por fusão ou moagem da amostra porém, sua completa eliminação exige, direta ou indiretamente, a medida dos coeficientes de absorção de massa das partículas que emitem radiação fluorescente, o que se torna sobremaneira trabalhoso.

Já os efeitos devidos ao diferente tamanho das partículas que compõe a amostra e a irregularidade de sua superfície são mais facilmente compensáveis.

Existe um intervalo de granulação acima e abaixo do qual este efeito exerce pequena influência na intensidade da fluorescência. A região onde se dá uma rápida alteração de intensidade em relação ao tamanho dos grãos é conhecida como zona de transição.

Quando a granulometria do material é incoveniente pa-

ra a medida, ou seja, o sistema está localizado na zona de transição, é necessário, através de fusão ou mesmo moagem a fino do material, como que trazer o sistema para fora desta região. Isto nem sempre é muito fácil, pois mesmo para elementos de número atômico médio, como o estanho, o tamanho das partículas deve ser reduzido a menos que 5 micra para assegurar precisão à análise, utilizando-se a linha K do espectro do Sn.

Um dos métodos mais utilizados é o da redução da amostra à pó (granulação de cerca de 100 mesh), diluição em matriz inerte e confecção de pastilhas. Com isto reduz-se a um mínimo aceitável os êrros devidos à granulometria do material, à matriz e heterogeneidade da amostra.

Nas medidas realizadas no campo com aparelho portátil tais correções viriam tirar do método sua grande vantagem: a simplicidade. A introdução destes erros, associados ao baixo poder de resolução do detetor e geometrias desfavoráveis de medida fazem com que o aparelho de campo seja um auxiliar apenas, eficiente sem dúvida, mas cujas informações devem ser interpretadas e aceitas dentro de suas restrições.

V - PROCEDIMENTO ANALÍTICO

V.1 - Análises qualitativas e semiquantitativas

Muitos problemas analíticos requerem apenas análises qualitativas ou semiquantitativas de uma amostra ao invés do processamento quantitativo, o que significa dizer que, para certos espécimes, a deteção e identificação de um certo elemento presente, ou ainda, estimar a quantidade em que ele está presente, é mais interessante e, por vezes, mais importante que a exata determinação de sua concentração na amostra.

A realização deste tipo de análise é simples e rápida, podendo ser realizada na amostra maciça ou pulverizada, bastando fazer a contagem por algum tempo e, uma vez obtido o espectro, identificar os picos presentes através de tabelas de energias já existentes ou ainda, através de curvas de calibração previamente construídas, estimar a concentração dos elementos na amostra.

No caso de dosagens semiquantitativas utiliza-se uma curva de calibração onde se relaciona o número de contagens (N) contra concentração do elemento a ser dosado. A precisão do método está diretamente relacionada ao cuidado tomado para a correção de interferências, principalmente intensificação e absorção de radiações, tornando os valôres medidos o mais próximo possível dos valôres reais (figura 22).

V.2 - Análises quantitativas

Para os casos onde existe a necessidade do exato conhecimento da concentração de um ou mais elementos presentes na amostra, é necessário que se lance mão de um dentre os vários métodos existentes para a análise quantitativa. Tais métodos tem a finalidade de minimizar, corrigir ou eliminar as influências dos fatores introdutores de êrro já discutidos anteriormente. Este trabalho cita alguns dos principais métodos existentes, detendo-se em um deles, especialmente recomendado por sua simplicidade e eficiência.

V.2.1. - Adição de Padrões

Este método consiste em acrescentar concentraçãoes conhecidas do elemento a ser dosado na própria amostra onde ele deve ser analisado, fazendo-se a cada nova adição uma contagem. Obtem-se, assim, um gráfico, que relaciona a concentração do elemento em relação à intensidade da radiação detectada.

O método, no entan to, apresenta alguns incovenientes: não é válido para concentrações superiores a 5%, apresentado correspondência válida apenas na porção inicial da curva obtida.

V.2.2. - Diluição ativa

Neste processo, é medida a intensidade da radiação fluorescente da amostra, do padrão e, a seguir, da mistura amostra-padrão. Uma vez conhecida a concentração do elemento a ser dosado no padrão, é obtida a concentração do elemento na amostra através de uma simples relação matemática.

V.2.3. - Relação pico-radiação de fundo (background)

Para um elemento a presente em baixa concentração em uma amostra, a relação de intensidade do pico de Raios X de a e o background, (I_a/I_b) permanece praticamente constante quando varia o coeficiente μ da amostra

O método é especialmente útil para evitar os efeitos de absorção, densidade e tamanho da partícula. No entanto, como a radiação de fundo não pode ser intensificada, nos casos onde já existe intensificação do pico de raio X do elemento a por outros elementos presentes na matriz, o seu uso não é aconselhável.

V.2.4. - Padrão interno

Se um elemento possui um pico característico e propriedades de excitação, absorção ou intensificação idênticas às do elemento a a analisar, este pode ser usado como padrão interno em uma análise.

Na prática adiciona-se a todas as amostras a mesma quantidade do padrão e mede-se I_a e I_p. Pode-se, então representar $I_a/I_p = f(Ca)$, obtendo-se uma reta que passa pela origem. Em geral, elementos que diferem em um número atômico podem ser utilizados como padrões internos (Z + 1 e Z - 1), tendo como limite inferior, Z = 23.

A vantagem do método é a compensação dos efeitos de absorção/intensificação, apresentando, porém, alguns inconvenientes como o de não poder ser aplicado a todo tipo de amostras nem a amostras onde o elemento a ser dosado esteja presente em concentrações superiores a 25%. Sua praticidade é comprometida quando existe mais de um elemento a ser dosado na amostra, pois para cada um deve haver o respectivo padrão.

V.2.5. - Dupla diluição com padrões.

O método da dupla diluição, que permite análises simples e rápidas de misturas complexas, foi proposto por Tertian(1968). Nele ,a substância a ser analisada é separada em duas frações em concentrações tais que entre elas exista uma razão 1:2,e diluídas em solvente inerte (por exemplo, bórax). A intensidade da radiação fluorescente do componente a na mistura original, antes da diluição é dada por:

$$\frac{I_a}{I_a 100} = \frac{C_a}{C_a+(1-C_a)r} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_a}{1+C_a\frac{(1-r)}{r}} \qquad (28)$$

Designando a intensidade da radiação fluorescente de a na mistura original por I_a, as concentrações nas duas frações por X e 2X, respectivamente, e suas correspondentes intensidades por I_{aX} e I_{a2X}, podemos, análogamente, expressar as intensidades rela

tivas de a para as concentrações X e 2X por:

$$\frac{I_{aX}}{I_a} = \frac{1}{r} \cdot \frac{X}{1 + \phi X}$$

$$\frac{I_{a2X}}{I_a} = \frac{1}{r} \cdot \frac{2X}{1 + 2\phi X} \qquad (29)$$

onde:

$$\phi = \frac{1 - r}{r} \qquad (30)$$

A partir daqui, pode-se calcular as intensidades corrigidas, eliminando o problema da absorção ou intensificação das radiações. Verifica-se a existência de uma correlação entre intensidade e concentração, mesmo para os elementos-traços existentes na amostra. A intensidade corrigida é proporcional à concentração e o fator de proporcionalidade é o mesmo. As intensidades corrigidas I_{aXK} e I_{a2XK} podem, então, ser expressas por:

$$\frac{I_{aXK}}{I_a} = \frac{(I_{aX})}{I_a} \text{ traços} = \frac{1}{r} \cdot X$$

$$\frac{I_{a2XK}}{I_a} = \frac{(I_{a2X})}{I_a} \text{ traços} = \frac{1}{r} \cdot 2X \qquad (31)$$

As equações seguintes relacionam intensidades corrigidas às medidas:

$$I_{aX\phi} = I_{aX} (1 + \phi X)$$

$$I_{a2X\phi} = I_{a2X} (1 + 2 \phi X) \qquad (32)$$

O valor de ϕ pode, então, ser obtido a partir das intensidades medidas:

$$\frac{I_{a2X}}{I_{aX}} = \frac{2X}{X} \cdot \frac{1 + \phi X}{1 + 2\phi X} \qquad (33)$$

De onde:

$$\phi = \frac{1}{2X} \cdot \frac{2 - I_{a2X}}{\frac{I_{a2X}}{I_{aX}} - 1} \qquad (34)$$

Assim, a intensidade corrigida $I_{a2X\phi}$ é dada pela seguinte relação:

$$I_{a2X\phi} = \frac{I_{a2X}}{\frac{I_{a2X}}{I_{aX}} - 1} \qquad (35)$$

Esta intensidade corrigida pode ser mais facilmente calculada através da relação entre as intensidades medidas I_{a2X}/I_{aX}, obtendo-se:

$$I_{a2X\phi} = \text{constante} \cdot 2XC_a \qquad (36)$$

Então, a concentração C_a do elemento a na mistura original, é dada por:

$$C_a = \frac{I_{a2X\phi}}{\text{constante} \cdot 2X} \qquad (37)$$

Os valores do fator de proporcionalidade (ϕ) podem ser obtidos através da adição de quantidades conhecidas de a (do próprio elemento ou um composto), diluídas no mesmo solvente que a amostra, mantendo-se a mesma proporcionalidade 1:2 para a qual a intensidade corrigida $I_{a2X\phi}$ é calculada. Assim o fator de proporcionalidade, que é uma constante para cada tipo de diluente, pode ser determinado.

Qualquer outra relação pode ser utilizada na diluição ao invés de 1:2 aqui apresentada e as equações obtidas serão igual - mente simples.

A tabela IV apresenta um exemplo prático da determinação do coeficiente de proporcionalidade, bem como da determinação de ítrio (Y) numa mistura com MoO_3 e TiO_2 respectivamente em diluições com borax.

Este é o método utilizado, com muito bons resultados , por grande número de autores e é normalmente empregado nas determinações práticas nos laboratórios de análise da Coordenadoria de Aplicação de Radioisótopos na Engenharia e Indústria do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, onde foram realizadas as dosagens que constam deste trabalho.

VI - APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA

VI.1 - Prospecção mineral e mineração

A prospecção mineral é, convencionalmente, subdividida em 4 estágios sucessivos:

1. Reconhecimento geral
2. Investigações mais detalhadas em áreas que tenham se revelado promissoras
3. Avaliação das ocorrências
4. Delimitação de áreas prioritárias de exploração

Até o presente, os instrumentos de fluorescência de raios X tem tido participação relevante nos estágios 2 e 4. Os problemas aos quais a técnica pode ser aplicada incluem a deteção e a análise semiquantitativa de elementos específicos na superfície das rochas (amostras de campo, não preparadas), em testemunhos e em perfurações, e a deteção e (sob condições favoráveis) análise quantitativa dos elementos encontrados tanto em amostras desagregadas, como em solos e concentrados de minerais pesados em amostras preparadas artificialmente (amostras pulverizadas).

VI.1.1.- Amostras não preparadas

O exame de amostras de rochas não preparadas, incluindo as naturalmente expostas e as artificialmente colocadas sob ação dos agentes superficiais, como as de trabalhos de mina e pedreiras, apresentam as mais desfavoráveis circunstâncias para a aplicação de fluorescência de Raios X.

As medidas são afetadas por êrros devidos à geometria em que a medida é realizada e à granulometria e heterogeneidade inerente a cada uma das amostras. No entanto, ocorrem algumas situações em prospecção onde uma rápida indicação da presença ou ausência de um elemento específico em uma rocha, ou se ele está presen-

te em grande, média ou pequena quantidade, é bastante desejável e econômicamente importante. No entanto, somente podem ser efetuadas medidas no caso da rocha à superfície, ou seja, completamente visíve.

Alguns exemplos onde o reconhecimento instantâneo é de grande valia:

1. Testes em rochas sem indícios visíveis de mineralização presente, p. ex.:

   a) mineralização de Cu porfirítico em argilitos
   b) mineralização de Zn em dolomitos impuros
   c) mineralização de Ni em ultrabásicas

2. Identificação de pegmatitos mineralizados em uma província pegmatítica.

3. Identificação dos limites de mineralização econômicamente exploráveis em uma jazida para delimitar áreas de extração.

VI.1.2. - Testemunhos de sondagem

Os problemas da aplicação da fluorescência de raios X em testemunhos são sensivelmente menores que os anteriores, fato este devido à geometria mais regular que apresentam. A sua superfície é cilíndrica e relativamente contínua (assumindo que o testemunho não tenha se quebrado todo, fato bastante comum), embora seu diâmetro possa variar de acordo com a broca utilizada.

As análises em laboratório convencionais são mais caras e normalmente estes se encontram a grandes distâncias dos locais de sondagem, o que torna ainda mais onerosa a análise, devido ao transporte. Assim, é muito interessante que se remova o número mínimo necessário de amostras para análise. O instrumento de campo, mesmo que fornecendo apenas uma ordem de grandeza da concentração em que ocorre o determinado elemento,pode ser útil para selecionar e rejeitar material para análise, reunindo o máximo de informação com um mínimo de custo, orientando rápida e eficientemente a realização de outras sondagens.

VI.1.3. - Perfilagens

É uma técnica que vem sendo desenvolvida recentemente e aplica-se a locais onde não há recuperação de testemunhos. Usa-se, então, o aparelho de campo modificado para fazer como que uma perfilagem da perfuração.

Esta técnica apresenta uma série de limitações, como:

- falseamento dos resultados quando perto de aquíferos.

- pouca eficiência para elementos cujo número atômico seja menor que 40 (elementos leves).

É uma técnica que deve ser complementada por outras, como perfilagem gama-gama ou perfilagem por neutrons, porque, embora mais específica que estas, várias informações podem ser confirmadas ou abandonadas quando do uso das mesmas em conjunto.

VI.2 - Outros campos de utilização

1. Análise de lama em processos de flotação
2. Controle da composição do cimento nos fornos
3. Conteúdo de cinza no carvão
4. Controle da mistura do cimento no misturador
5. Medida da quantidade de zinco em escórias
6. Estimativa da quantidade de enxofre nos subprodutos do petróleo.
7. Análises de ligas metálicas
8. Medidas de espessura de recobrimentos metálicos

VII - COMPARAÇÕES ENTRE A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EXCITAÇÃO RADIOISOTÓPICA E OUTROS MÉTODOS ANALÍTICOS

VII.1 - Comparações gerais

O método aqui analisado é um entre um grande número daqueles utilizados para determinar a concentração de um ou mais elementos em diferentes materiais. Sua escolha está condicionada a uma série de fatores, tais como o meio em que a medida deve ser realizada e os limites de deteção requeridos.

É bastante difícil falar em comparações gerais devido ao grande número de fatores que devem ser levados em conta mas uma aproximação tentativa da situação atual pode ser resumida na Tabela V. Nela as diferentes técnicas receberam graus variando de 1 a 5 conforme maior ou menor desempenho quanto às características definidas abaixo:

1. SELETIVIDADE - E a capacidade de cada técnica assegurar que o sinal recebido é originário do elemento a ser medido.

2. LIMITE DE DETEÇÃO - Pode ser entendida como sendo a menor concentração de um determinado elemento que é detetada com o equipamento considerado. O limite varia com o elemento, equipamento, etc.

3. PRECISÃO - É o grau de correção que o método apresenta ao revelar o valor real da quantidade a ser medida.

4 CUSTO DO EQUIPAMENTO - Diz respeito ao custo total de todo o equipamento necessário para que a análise se complete.

5. CUSTO DO LABORATÓRIO - É o custo de instalação do equipamento e, frequentemente, é um fator negligenciado. Por exemplo, o custo de instalação de um gerador de neutrons é muitíssimo mais elevado que de um simples aparelho de fluorescência de raios X por excitação radioisotópica que, caso necessário, pode ser completamente portátil.

6.TEMPO DE ANÁLISE - É o tempo necessário para se processar a amostra, desde a sua coleta até a entrega do resultado. O fator de maior peso neste ítem é a transferência de amostras do campo para o laboratório.

7.TEMPO DE OPERAÇÃO E CUSTO DE PESSOAL - Quando o tempo de análise não é fator determinativo, reveste-se de importância capital a escolha da técnica a ser empregada.

VII.1.1. - Conclusões

A fluorescência de raios X com excitação radioisotópica tem, ainda, seu uso restrito a alguns laboratórios melhor equipados. No entanto, em todos eles, o principal interêsse reside na diminuição da carga de uso do aparelho de fluorescência de raios X convencional ou na possibilidade de exame de amostras que, devido a seu tamanho ou outras razões quaisquer, não possam ser por ele analisadas. A alternativa mais viável é, então, um espectrômetro de raios X não dispersivos que é competitivo tanto em custo como em rapidez, versatilidade, tamanho do equipamento e preparo da amostra.

VII.2 - Comparação entre fluorescência de raios X convencional e radioisotópica

Atualmente, a gama dos espectrômetros convencionais varia desde os mais simples, operados manualmente, até os mais complexos, capazes de examinar centenas de amostras sem intervenção humana e ligados a terminais de computadores programados para fazer as correções necessárias e fornecer, diretamente, as concentrações de cada um dos elementos presentes. Eles podem ser utilizados para a determinação de elementos a partir do Fluor (F, Z = 9) apresentando um limite de deteção da ordem de algumas partes por milhão.

Os instrumentos que utilizam fontes radioisotópicas de excitação são de 2 tipos: um deles desenhado para uso no campo e,

por isso mesmo, portátil e outro, maior, para laboratórios. Foram desenvolvidos alguns novos tipos de detetores de estado sólido de silicio e germânio ativado por lítio (Si(Li) e (Ge(Li), que apresentam alto poder de resolução e que têm permitido a expansão do campo de utilização do método radioisotópico aos domínios do método convencional.

VII.2.1. - Comportamentos relativos

Antes do advento dos detetores Si(Li), o espectrômetro de raios X convencional era superior ao radioisotópico em, praticamente, todos os aspectos; ele pode ser utilizado na análise de grande número de elementos, com baixos limites de deteção e grande precisão. As vantagens do instrumento radioisotópico estão ligadas a características outras que não aquelas relativas ao comportamento analítico. Uma dessas vantagens diz respeito à melhor resolução apresentada pelos detetores de estado sólido às energias da região do espectro dos raios X entre 20 e 100 keV, aproximadamente (figura 16). Essa região contem os raios X da camada K dos elementos de números atômicos médios e altos, os quais são preferíveis aos seus correspondentes da camada L, principalmente na análise de amostras pulverizadas e lamas, onde os efeitos devidos à heterogeneidade são bastante reduzidos com o aumento da energia da radiação detetada.

As principais desvantagens dos detetores de estado sólido são seu baixo poder de resolução para os elementos de baixo número atômico e seu custo relativamente alto, pois um sistema completo pode ser tão caro quanto um espectrômetro convencional.

Suas grandes vantagens são o baixo custo das fontes de excitação, tamanho reduzido da aparelhagem, estabilidade e o alto grau de confiabilidade obtido nas medidas. Outro ponto positivo no método reside no fato de que a fonte radioisotópica emite radiação monocromática, o que é importante na introdução de compensações para os efeitos causados por mudanças nos coeficientes de absorção para raios X do material analisado por radiação primária ou proveniente de espalhamento Compton, além de permitir altos níveis de deteção com fontes relativamente fracas, pois a radiação de fundo é baixa em relação à emitida pelos tubos de raios X.

VIII - ALGUNS EXEMPLOS PRÁTICOS

VIII.1 - Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários

Na indústria de refratários é grande a importância - para a caracterização da massa sílico-aluminosa utilizada como matéria prima, que seja detetada a presença de certos elementos que, mesmo em baixas concentrações, são nocivos à qualidade do produto final. Entre eles acham-se o ferro (Fe),titânio (Ti), cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K), que agem (a excessão do Ti) como fundentes, baixando a temperatura da massa e prejudicando o processo. Também o vanádio (V), agregado a massa quando da queima do refratário em fornos à óleo diesel, é altamente prejudicial à qualidade do produto final.

A fluorescência de raios X por excitação radioisotópica foi testada em determinações deste tipo e os resultados são apresentados nas figuras 23 a 26.

A aparelhagem utilizada nesta e nas demais determinações deste trabalho consta de uma câmara de excitação "Ortec" de fontes intercambiáveis,colocada sobre um detetor tipo estado sólido de Si(Li) (fotos 1 e 2), cuja resolução para a linha Kα de Mn(5,9 keV) é de 190 eV. Foram utilizadas duas fontes de excitação, sendo uma anelar de ^{55}Fe, de 50 mCi (energia de excitação de 6 keV) e outra puntual de ^{241}Am, com energia de excitação de 60 keV. Acoplado ao sistema detetor, foi utilizado um analisador multicanal da "Northern Scientific" de 4096 canais (fotos 3 e 4) diretamente conectado a uma impressora teletipo e a um registrador gráfico X-Y "Hewlett Packard"

A metodologia utilizada nesta determinação foi a de retirar-se cinco gramas do material moído, colocando-as em um recipiente especial, de polietileno (foto 5), cuja porção inferior foi vedada apenas com um delgado filme de "mylar", para que não houvesse barreiras na excitação da amostra e na deteção dos raios X característicos dos elementos nela contidos. Colocou-se, a seguir, o recipiente no local apropriado dentro da câmara de excitação, em

contato com a fonte, e procedeu-se a análise.Uma vez obtido o espectro com os picos correspondentes aos elementos presentes, a identificação dos mesmos foi possível mediante uma simples consulta à uma das tabelas que relacionam a energia do raio X obtida no espectro ao elemento que o emitiu.

VIII.2 - Análise quantitativa de Nb, Sn e Ti em concentrados de pegmatitos

Dentre os vários métodos de análise quantitativa existentes e já apresentados com algum detalhe no capítulo V, optou -se pelo da dupla diluição com padrões (proposto por Tertian, 1968),por se tratar daquele que melhores resultados apresenta face às condições de medida.

Resumindo o que foi dito anteriormente, o método consiste no preparo de duas diluições (1 e 2) tanto para as amostras como para os padrões, em solvente inerte, como ácido bórico ou bórax de modo que a concentração em uma delas (2) seja duas vezes superior a da outra (1). Como o coeficiente de absorção do solvente é muito pequeno em relação a energia dos raios X emitidos pela amostra, podem ser preparadas diluições relativamente grandes sem que a intensidade da radiação emitida seja afetada de modo significativo.

Nestas condições, a concentração de um elemento a presente na amostra é dada por:

$$Ca = Cp \frac{i_2 \cdot i_1 (j_2 - j_1)}{j_2 \cdot j_1 (i_2 - i_1)}$$

onde:

Ca = concentração do elemento a na amostra
Cp = concentração do elemento a no padrão

i_1 e i_2 = intensidades (em contagens por unidade de tempo) dos picos do elemento a nas diluições 1 e 2 da amostra, respectivamente.

j_1 e j_2 = intensidades (em contagens por unidade de tempo) dos picos do elemento a nas diluições 1 e 2 do padrão, respectivamente.

Nas determinações quantitativas constantes deste trabalho, foram utilizadas diluições de 5 e 10% (respectivamente 1 e e 2) de amostras e padrões em ácido bórico. Foram preparadas pastilhas com 5 gramas de material, utilizando-se para tal uma prensa hidráulica. Como padrões foram empregados óxidos dos elementos a serem analisados.

As análises se realizaram em concentrados de bateia - das frentes de exploração dos pegmatitos da região de São João Del Rei, Minas Gerais. Estes pegmatitos, que se encontram encaixados em rochas do complexo granito-gnáissico da "Série" Pré-Minas, são do tipo ácido complexo, apresentando zoneamento não distinto, embora sejam evidentes seus estágios magmático e hidrotermal. Possuem idade pré-cambriana e formaram-se, ao que tudo indica, a profundidas pouco superiores a sete quilômetros.Atualmente tais pegmatitos apresentam-se cortados pela erosão ao nível da zona de maior atividade hidrotermal (Francesconi, 1973).

Dois dos espectros característicos são vistos às figuras 27 e 28. Os resultados obtidos, que representam a média de cinco determinações, acham-se à tabela VI

O gráfico da figura 29, refere-se a distribuição dos óxidos analisados nas várias gamas granulométricas das amostras Mato Virgem.

VIII.3 - Análise Quantitativa de Fe, Sn e Pb em Central de Tratamento de Minérios

Este tipo de análise foi realizada visando testar a

eficiência do método em uma planta de concentração de minérios. Em outras partes do mundo, a fluorescência de raios X por excitação radioisotópica é utilizada em larga escala neste tipo de determinação operando em linha.

No entanto, mesmo pelo método de coleta de amostras nas diversas fases da concentração, pode-se, em pouco mais de dez minutos, obter a composição da amostra coletada, abreviando, em muito, o tempo empregado no contrôle, tradicionalmente exercido pelo método analítico.

Assim sendo,obtiveram-se cinco amostras de cada uma das principais etapas do beneficiamento do minério de chumbo da mina de Panelas (explorada pela Plumbum S.A.) em Adrianópolis, Paraná, quais sejam: alimentação após britagem (AAB), concentrado total (CP), concentrado de galena (CG), concentrado de oxidados (CO) e estéril (EP), dosando-se as quantidades de Fe, Sn e Pb existentes em cada uma delas.

A metodologia seguida já foi descrita no item VIII.2 e dois dos espectros obtidos são vistos às figuras 30 e 31. Os resultados acham-se à tabela VII.

BIBLIOGRAFIA

1. BERTIN, E.P. - *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. New York, Plenum Press, 1970, 679 p.

2. CLAYTON, C.G. - *Quelques applications de l'analyse par fluorescence X radioisotopique dans la prospection , l' exploitation et le traitement des minéraux*. Supplément au Bulletin d'Information A.T.E.N. (93):4-13, 1972.

3. DARNLEY, A.G. & LEAMY, C.C. - *The analysis of tin and copper ores using a portable radioisotope X-ray fluorescence analyser*. In: SYMPOSIUM OF RADIOISOTOPE INSTRUMENTS IN INDUSTRY AND GEOPHYSICS. Warsaw, 1966. *Proceedings*. Warsaw, IAEA, 1966, p. 191-211.

4. FRANCESCONI, R. - *Pegmatitos da região de São João Del Rei, MG* - São Paulo, I.G.U.S.P., 1973 (Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).

5. FRIEDLANDER, G. & KENNEDY, J.W. - *Nuclear and radiochemistry*. New York, John Wiley & Sons, ed., 1960 468p.

6. GARCIA AGUDO, E.; DUARTE, U.; SEIGNEMARTIN, C. L. -*Determinação de tântalo, nióbio, titânio e estanho em minerais pegmatíticos por meio de técnicas nucleares de análise* - B. do Instituto de Energia Atômica. São Paulo - (314):p.1-12, 1974.

7. GARCIA AGUDO, E. & SANTOS, M.E. - *Fluorescência de raios X por excitação radioisotópica: uma promissora -- técnica de análise*. B. do Instituto de Energia Atômica. São Paulo (339):p.1-8, 1974.

8. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - *Radioisotope X-ray fluorescence spectrometry*. Viena, IAEA, 1970. 103 p. (IAEA Technical Reports Series, 115).

9. JENKINS, R. and DE VRIES, J.L - *Practical X-ray spec - trometry*. Amsterdam, MacMillan, 1966, 189p.

10. JOHNSON, N.R.; EICHLER, E.; O'KELLEY, G.D. - *Nuclear che mistry*. London, Interscience Publishers, 1963, 202 p.

11. KASEMSANTA, S. P. - *Use of monoenergetic X-ray sources in X-ray fluorescence analysis*. SYMPOSIUM OF NUCLEAR TECNIQUES FOR MINERAL EXPLORATION AND EXPLOITATION, Cracow 1969. *Proceedings* Cracow, 1969, p. 81.

12. LUBECKI, A.J.; LEANNY, C.C. - *The sensitivity of complex radio analytical methods*. J. Rad. Analyt. Chem. (1) : 413-417, 1968.

13. MÜLLER, R.O. - *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. New York, Plenum Press, 1972. 326 p.

14. NIEWODNICZÄNSKI, J. - *Analysis of copper ores in mine -- conditions by X-ray fluorescence induced by isotope sources*. In: SYMPOSIUM OF RADIOISOTOPES IN INDUSTRY AND GEO PHYSICS, 1. Warsaw, 1965. *Proceedings* Warsaw, IAEA, 1965 p. 173-189.

15. RHODES, J.R. - *Design and application of X-ray emis - sion analysers using radioisotope X-ray or gamma ray sources*. In: ENERGY DISPERSION X-RAY ANALYSIS: X-ray and electron probe analysis. B. *American Society for Testing and Materials*. (STP 485):p.243-285, 1971.

16. RHODES, J.R. - *Radioisotope X-ray spectrometry*. R. *The analyst*(91):683-699, 1966.

17. TERTIAN, R. - *Sur la determination quantitative par fluorescence X de éléments en failles concentration dans les roches, méthods de correction pur l'effect de matrice: dosage des éléments a l'état de traces dans les roches et autres substances minérales.* In: COLLOQUES NATIONA DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCE SCIENTIFIQUE, 923, Paris, 1970, p. 63-74.

TABELA I

Isótopo	Meia Vida (Anos)	Decaimento	Energia (keV) e Tipo de Emissão			Atividade (mCi)
^{55}Fe	2,7	Captura Eletrônica	5,9,	raios X	MnK	20
^{238}Pu	86,4	Alfa	12 a 17,	raios X	UL	30
^{75}Se	0,33	Captura Eletrônica	10, 140 270	raios X raios γ raios γ	AsK	
^{210}Pb	22	Beta	11 a 13 47 10 a 1.000	raios X raios γ rad.de freamento	BiL	10
^{109}Cd	1,3	Captura Eletrônica	22,2 88,2	raios X raios γ	AgK	1
^{125}I	0,16	Captura Eletrônica	27 35	raios X raios γ	TeK	1 a 10
^{241}Am	458	Alfa	59,6 14 a 21	raios γ raios X	NpL	1 a 20
^{153}Gd	0,65	Captura Eletrônica	103 97 70 41	raios γ raios γ raios γ raios X	EuK	1
^{57}Co	0,74	Captura Eletrônica	136 122 14 6,4	raios γ raios γ raios γ raios X	FeK	1
^{137}Cs	30	Beta	662	raios γ		

Principais propriedades de fontes primária de raios X e γ (Rhodes, 1970).

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
U.S.P.

TABELA II

Isótopo	Meia Vida (anos)	Energia Máxima (keV)	Alvo	Atividade (mCi)
^{3}H	12,3	18	Ti	5
^{3}H	12,3	18	Zr	3
^{147}Pm	2,6	220	Al	0,5

Características das principais fontes secundárias emissoras Beta (Rhodes, 1970)

TABELA III

ERROS CASUAIS	Estatísticas de contagem (depende do tempo de contagem) Estabilidade da aparelhagem (~ 0,1%) Erros inerentes ao equipamento - (< 0,05%)
ERROS SISTEMÁTICOS	Erros devidos à amostra - absorção (100%) - intensificação (10%) - efeitos de superfície e tamanho das partículas (100%) - composição química (5%) Erros sistemáticos inerentes ao equipamento (< 0,05%)

Erros em fluorescência de raios X (Jenkins e De Vries,1968)

TABELA IV

Concentração	Intensidades medidas	I_{2X}/I_X	I_{2X}	Const. p/Y_2O_3
Y_2O_3				constante
0.005	13.29	-	-	-
0.010	23.46	1.765	30.66	30.66
0.015	31.48	-	-	-
0.020	38.11	1.624	61.07	30.54
0.030	48.10	1.528	91.10	30.37
0.040	55.57	1,458	121.33	30.33
		média das constantes:		30.48
$10\%Y_2O_3 + 90\%M_oO_3$				Y_2O_3
0.02	5.10	-	-	-
0.04	8.62	1.690	12.49	10.24%
0.08	13.15	1.526	25.00	10.25%
$10\%Y_2O_3 + 90\%T_iO_2$				Y_2O_3
0.02	4,93	-	-	-
0.04	8.15	1.653	12.48	10.24%
0.08	12.09	1.483	25,03	10.26%

Exemplo do cálculo do fator de proporcionalidade e da concentração Y em mistura contendo M_oO_3 e T_iO_2 pelo método da dupla diluição - (Müller, 1972)

TABELA V

	Seletividade	Limite de Detecção	Precisão	Custo do Equipamento	Custo do Laboratório	Tempo de análise			Tempo de operação e custo do pessoal		
						sólido	pó	líquido	sólido	pó	líquido
Absorção Atômica	1	1	3	2	2	4	3	1	3	3	1
Fluorescência Atômica	1	1	3	2	2	4	3	1	3	3	1
Polarografia	4	2	3	2	2	5	4	3	4	4	3
Colorimetria	4	2	3	1	1	5	4	3	4	4	3
An. Ativação com neutrons rápidos	3	4	2	4	4	2	1	2	2	1	2
Fluorescência de Raios X com excitação radioisotópica	3	4	2	2	1	3	2	2	1	1	1
Fluorescência de Raios X convencional	2	3	1	4	3	2	1	1	1	1	1
Análise química convencional	2	2	1	3	3	1	2	1	1	2	1

Comparação entre a Fluorescência de Raios X por excitação radioisotópica e outros métodos de análise (IAEA, Tech. Rep. nº 115, 1970)

TABELA VI

AMOSTRA		Nb_2O_5 (%)	SnO_2 (%)	TiO_2 (%)
1. Socêgo	(16 a 30 mesh)	12,3 ± 0,7	28,6 ± 1,5	3,0 ± 0,1
2. Socêgo	(30 a 60 mesh)	11,9 ± 0,6	18,0 ± 0,9	1,7 ± 0,1
3. Volta Grande	(total)	16,0 ± 0,8	11,9 ± 0,6	- . -
4. Mina da Serra	(16 a 30 mesh)	6,4 ± 0,3	8,7 ± 0,4	0,8 ± 0,1
5. Mato Virgem	(<5 mesh)	16,7 ± 0,8	5,6 ± 0,3	- . -
6. Mato Virgem	(05 a 10 mesh)	12,3 ± 0,6	20,9 ± 1,0	1,2 ± 0,1
7. Mato Virgem	(10 a 16 mesh)	10,7 ± 0,5	33,7 ± 1,7	0,4 ± 0
8. Mato Virgem	(16 a 30 mesh)	8,4 ± 0,4	14,0 ± 0,7	4,1 ± 0,2
9. Mato Virgem	(30 a 60 mesh)	6,4 ± 0,3	3,5 ± 0,2	11,7 ± 0,6
10. Mato Virgem	(60 a 100 mesh)	12,1 ± 0,6	1,9 ± 0,1	8,7 ± 0,5
11. Mina Brasil	(total)	27,9 ± 1,4	- . -	2,0 ± 0,1

Análise dos concentrados de pegmatitos de São João Del Rei, MG.

TABELA VII

AMOSTRA	Fe (%)	Sn (%)	Pb (%)
A.A.B.	-	0,18 ± 0,05	1,23 ± 0,10
C.P.	1,40 ± 0,20	1,10 ± 0,10	3,38 ± 0,22
C.G.	-	0,14 ± 0,10	8,35 ± 0,42
C.O.	-	-	3,23 ± 0,16
E.P.	0.25 ± 0,10	-	0,55 ± 0,15

Análise do minério de chumbo de Panelas durante diferentes fases do beneficiamento

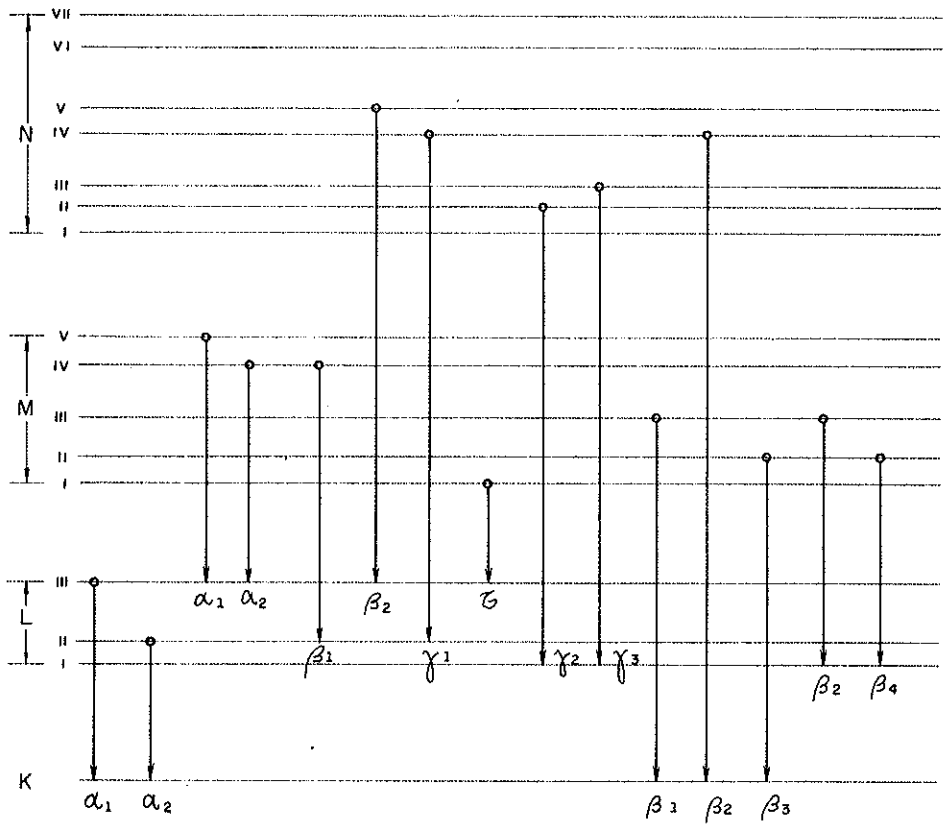


Fig.1:- Diagrama de transições possíveis até o nível N (esquemático)

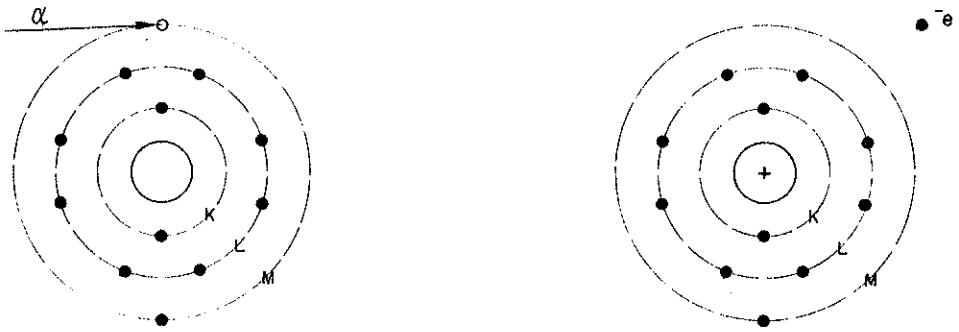


Fig.2:- O processo de ionização (esquemático)

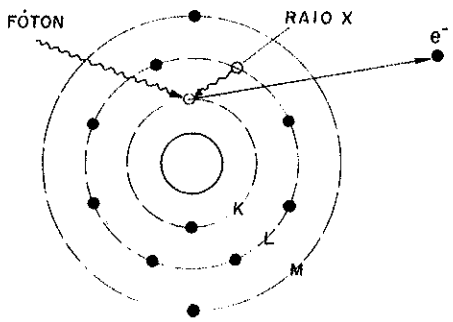


Fig.3:- O efeito fotoelétrico (esquemático)

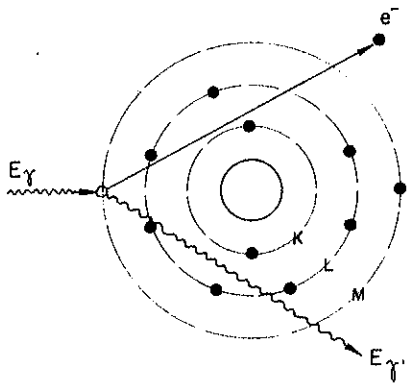


Fig.4:- O efeito Compton (esquemático)

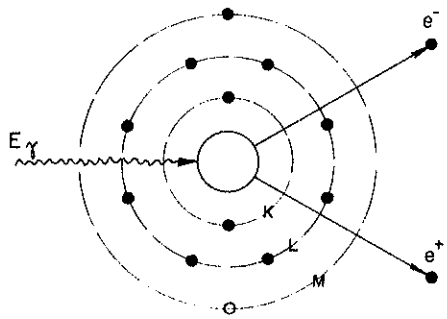


Fig.5:- O efeito de produção de pares (esquemático)

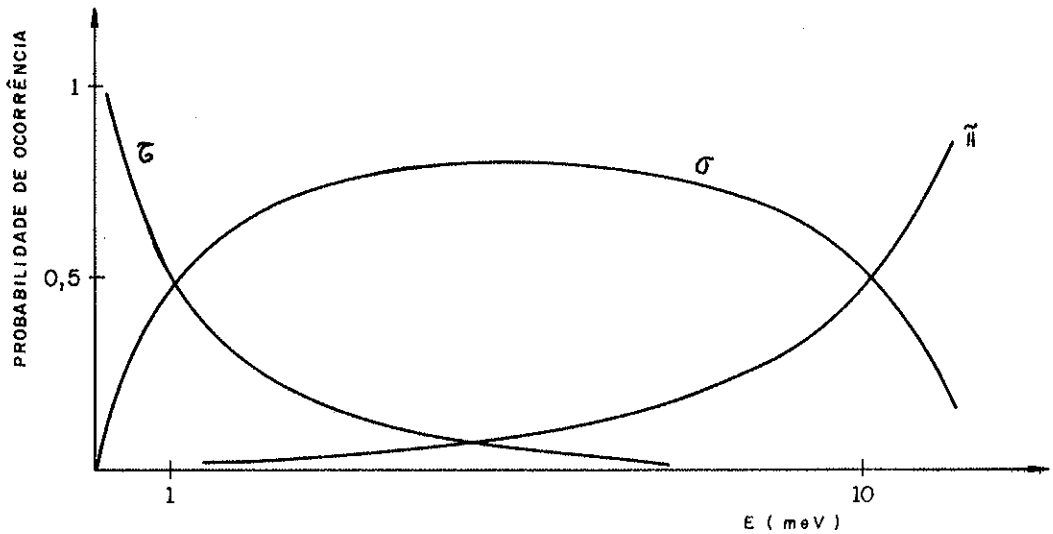


Fig.6:- Probabilidade de ocorrência dos principais efeitos em função da energia.

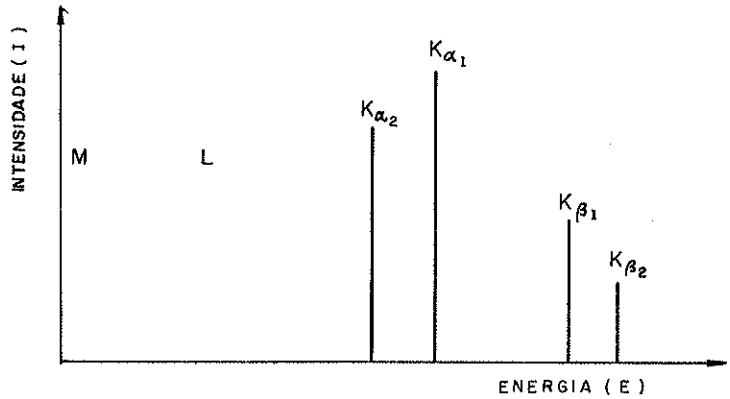


Fig.7:- Diagrama das linhas espectrais (esquemático)

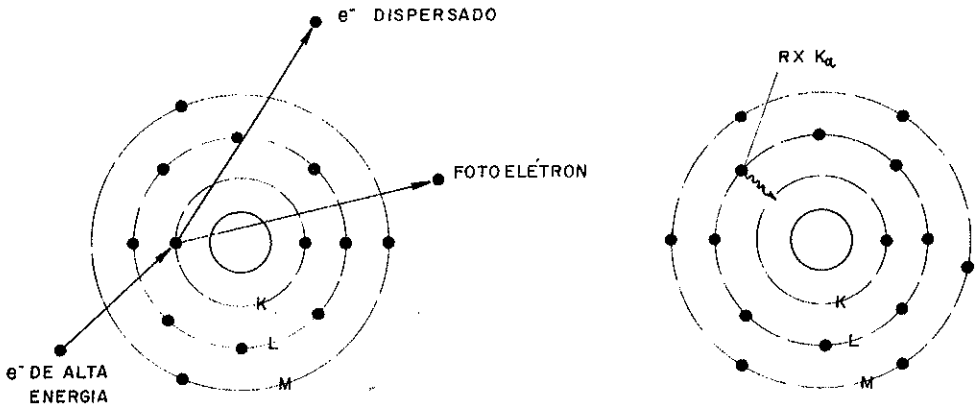


Fig.8:- Esquema do processo de excitação primária com produção de raios X característicos

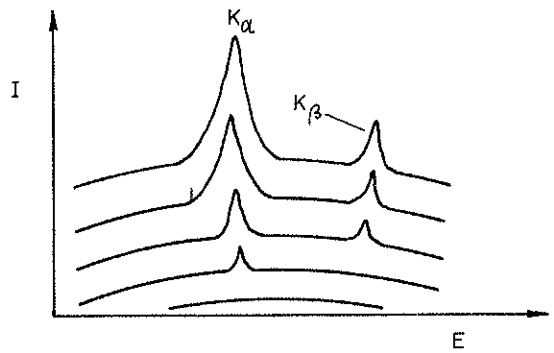


Fig.9:- Esquema do espectro contínuo aparecendo, superpostos, os picos Kα e Kβ do elemento de que é composto o cátodo (Mo ou W)

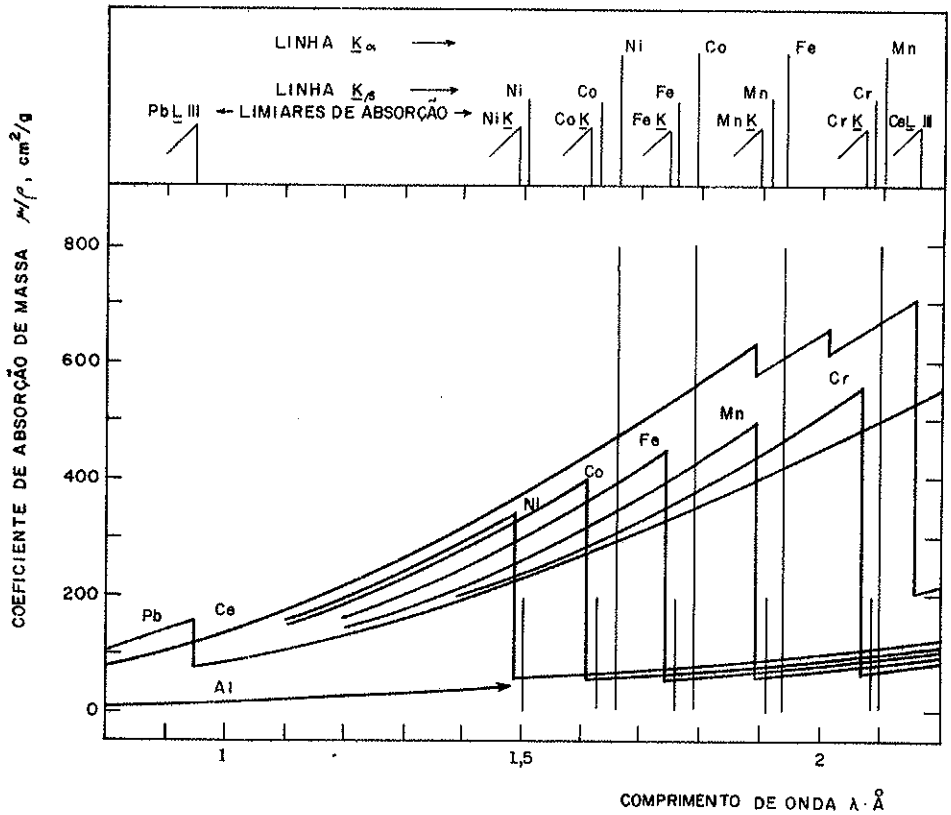


Fig.10:- Alguns limiares de absorção (Bertin, 1970)

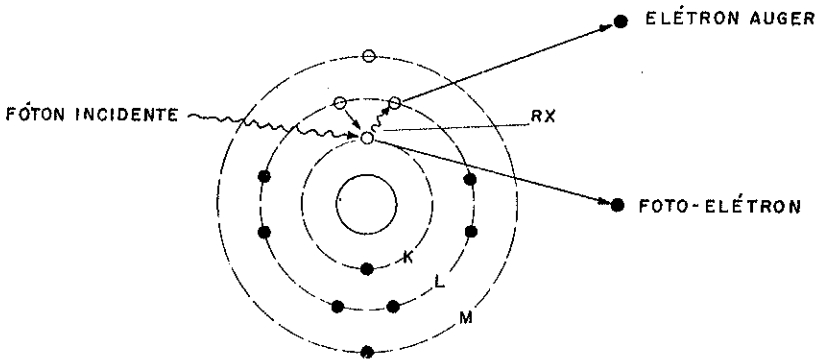


Fig.11:- O efeito Auger (esquemático)

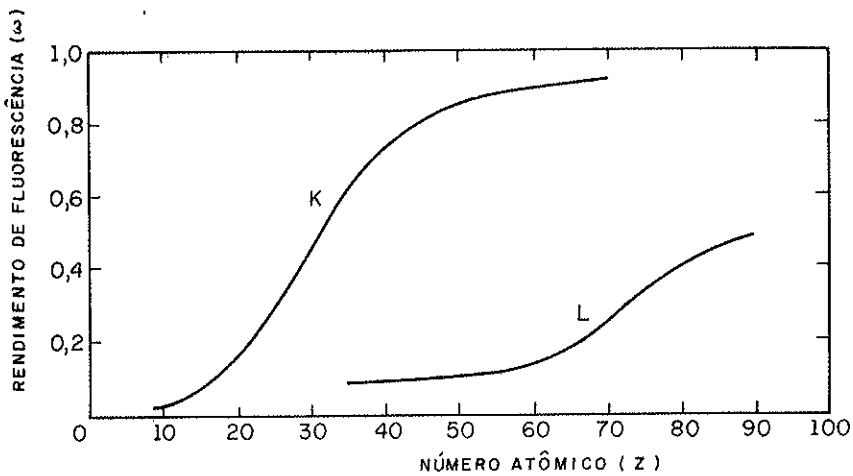
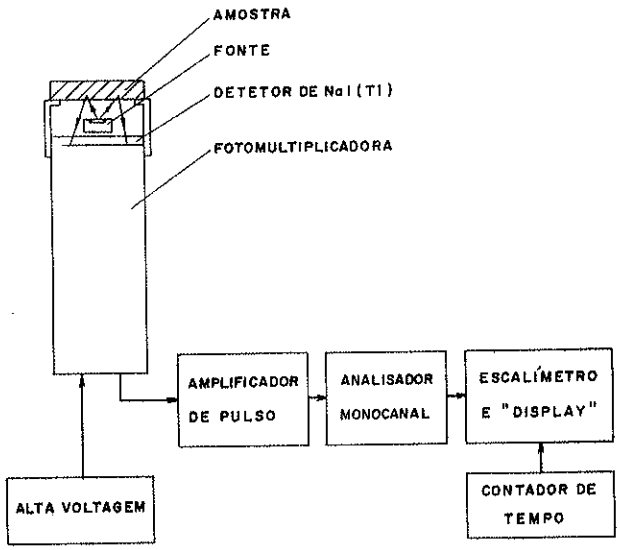
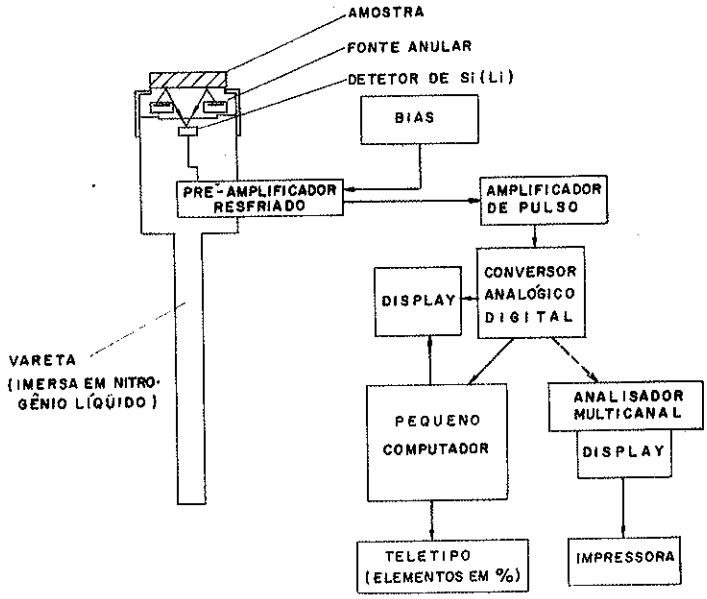


Fig.12:- Rendimento de fluorescência em função do número atômico



a) ANALISADOR PORTÁTIL MONOELEMENTAR



b) ANALISADOR MULTIELEMENTAR

Fig.13:- Alguns esquemas de analisadores utilizados em fluorescência de raios X por excitação radioisotópica (Rhodes,1971)

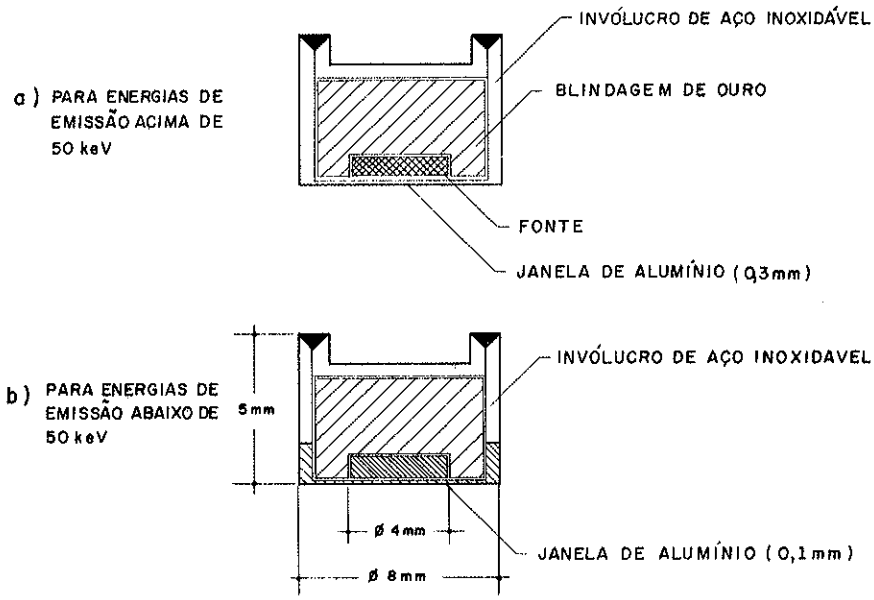


Fig.14:- Alguns exemplos de encapsulações de fontes radioisotópicas (Rhodes, 1971).

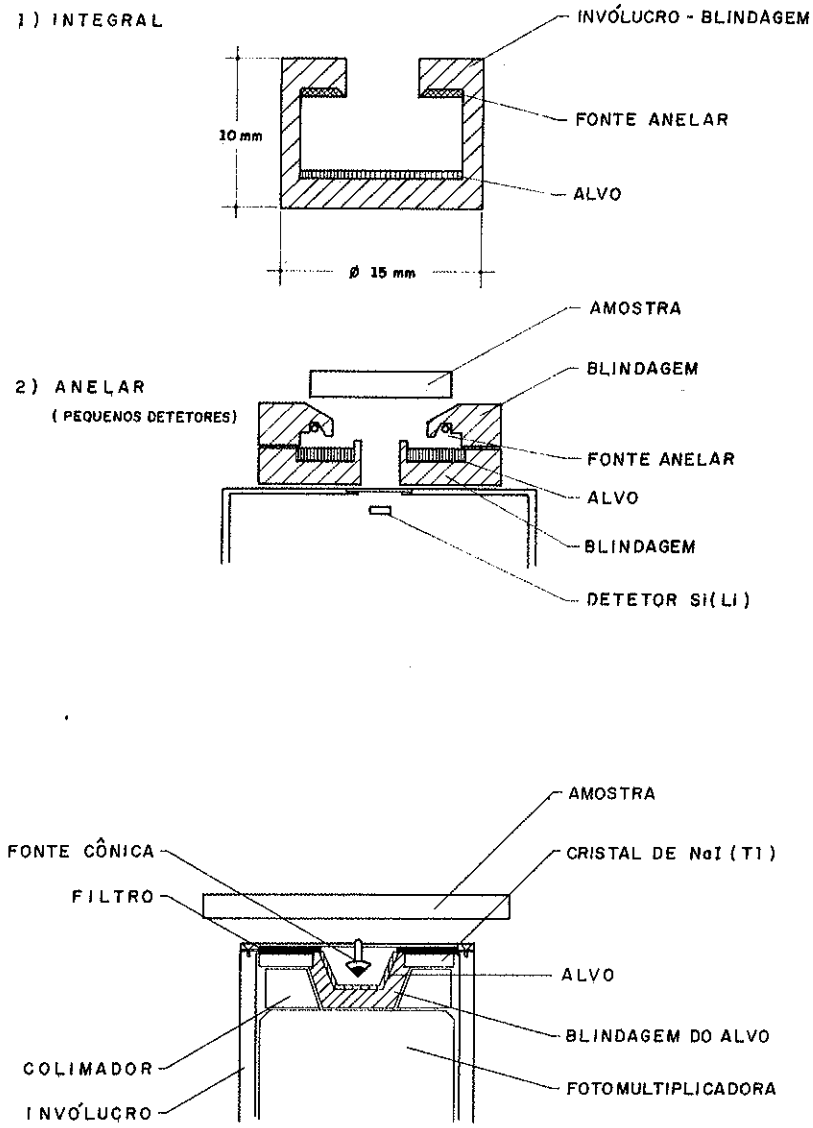


Fig.15:- Alguns exemplos típicos de fontes secundárias utilizando elementos-alvos - (Rhodes, 1971).

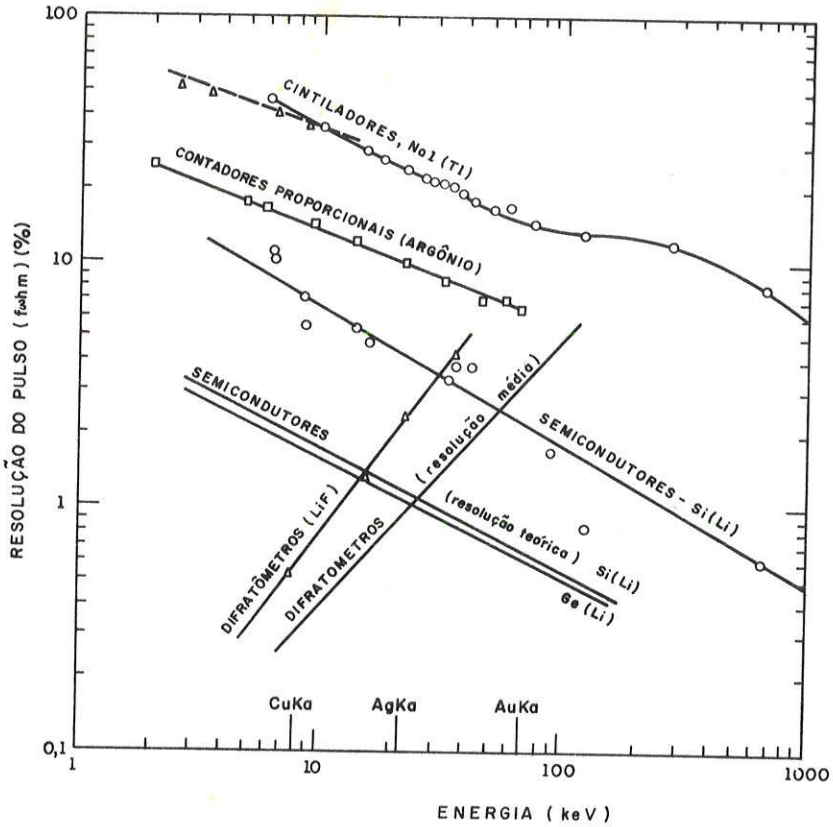


Fig.16:- Comparação entre o poder de resolução de varios detetores de Raios X.(IAEA, Tech. Rep. nº 115, 1970)

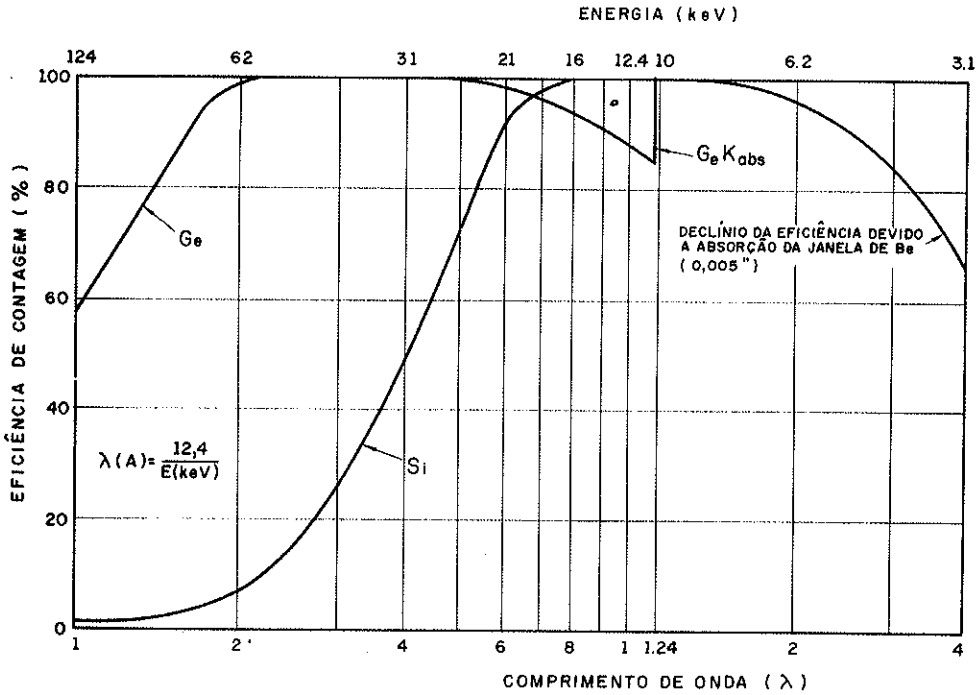


Fig.17:- Comparação entre a eficiência de detetores de Ge (Li) e Si(Li), tipo estado sólido.

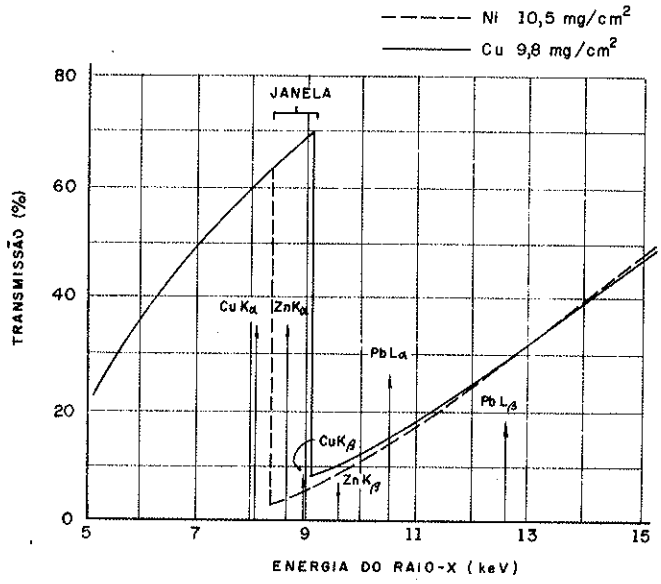


Fig.18:- Exemplo de transmissão de raios X através de filtros balanceados de cobre e níquel, permitindo a passagem da linha Kα de zinco (Rhodes, 1971)

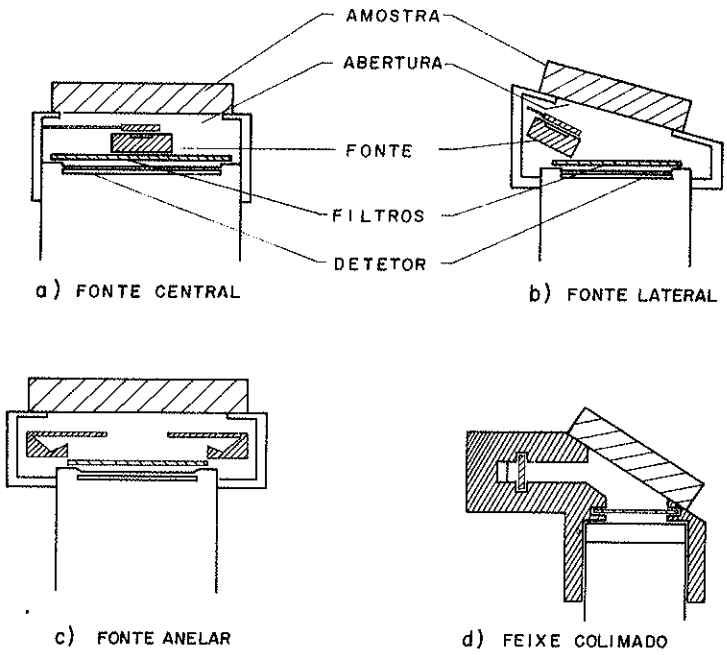


Fig.19:- Geometria: configurações fonte-amostra-detetor mais comumente utilizadas (Rhodes, 1971).

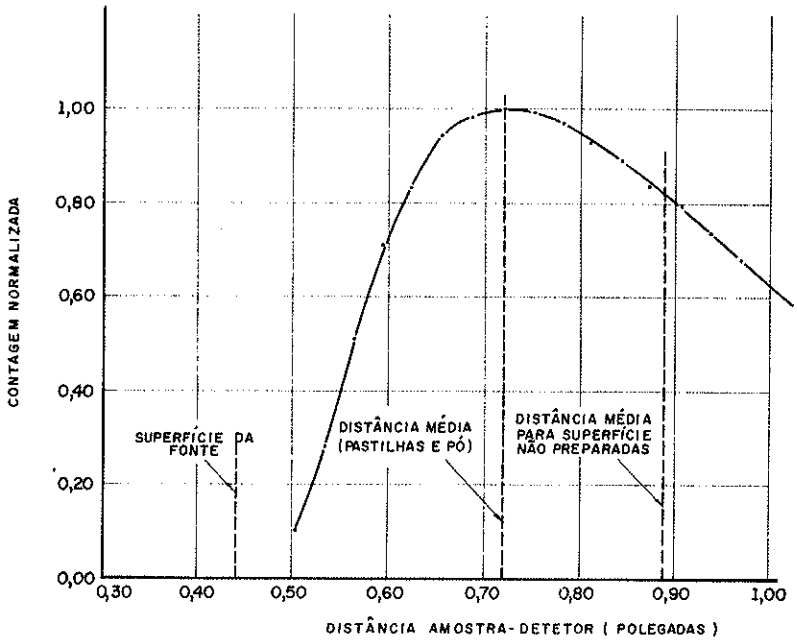


Fig.20:- Relação contagem normalisada - distância amostra-detetor (Rhodes, 1971)

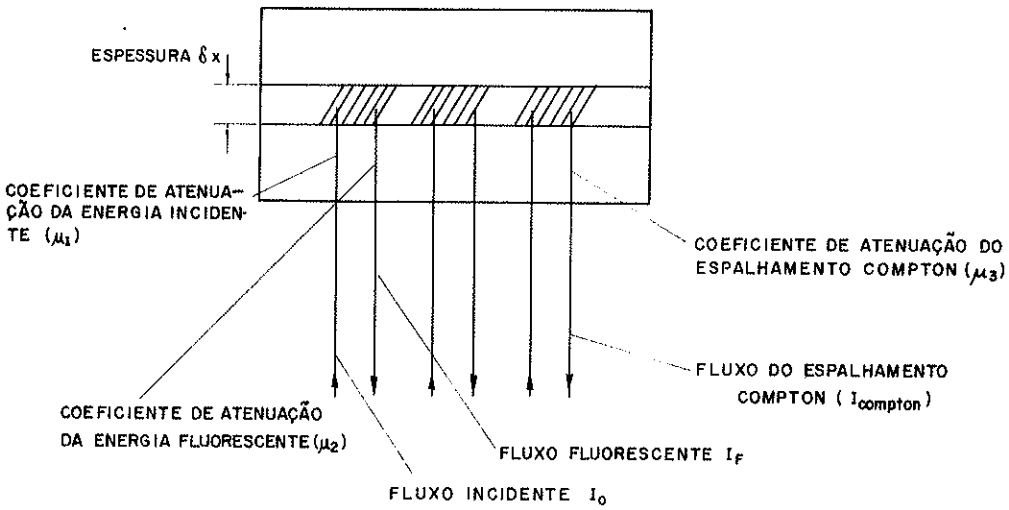


Fig.21:- Esquema do processo de excitação de raios X característicos de um elemento na amostra.

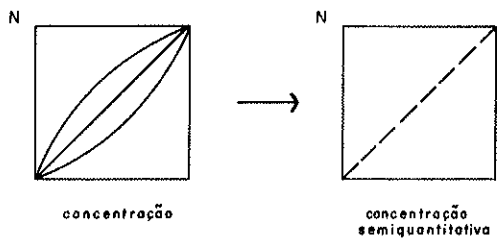


Fig.22:- Curva de concentração e concentração semiquantitativa em função da contagem:possíveis êrros.

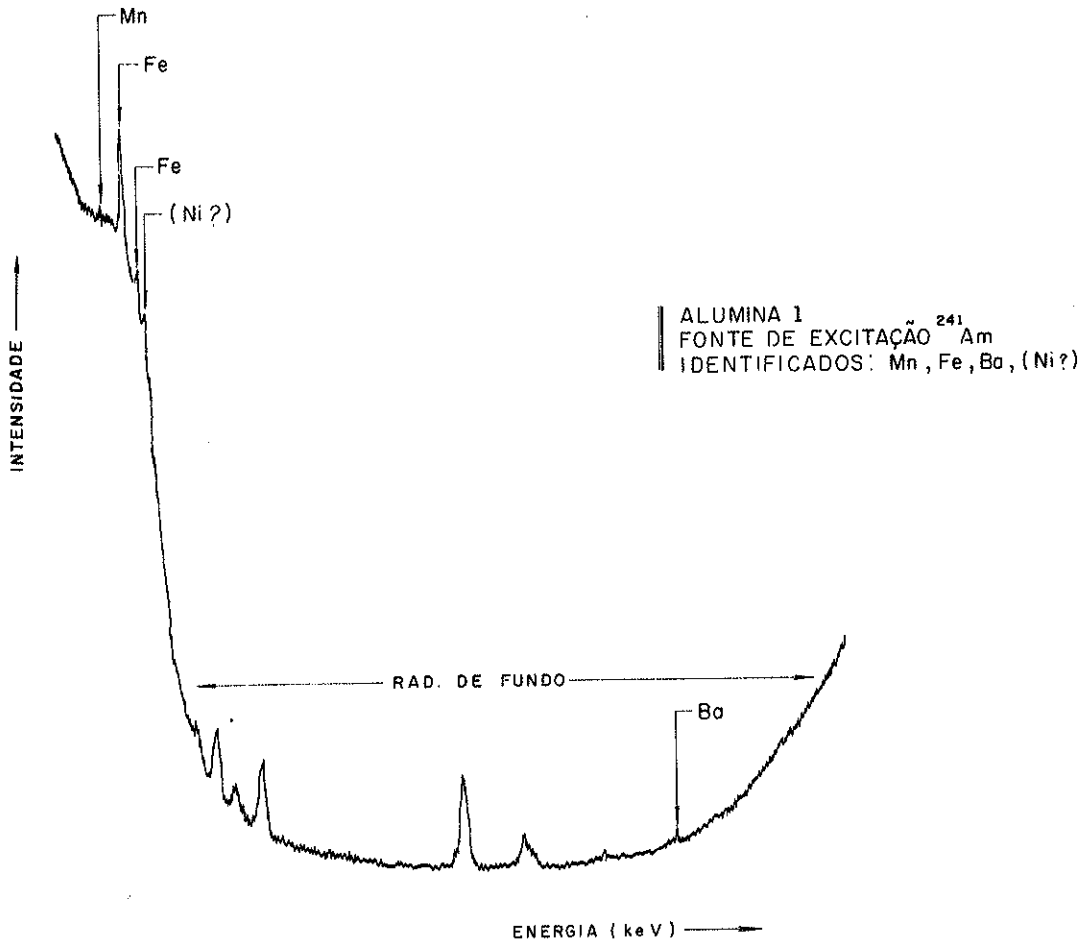


Fig. 23:- Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários. Alumina 1. Fonte de excitação ^{241}Am

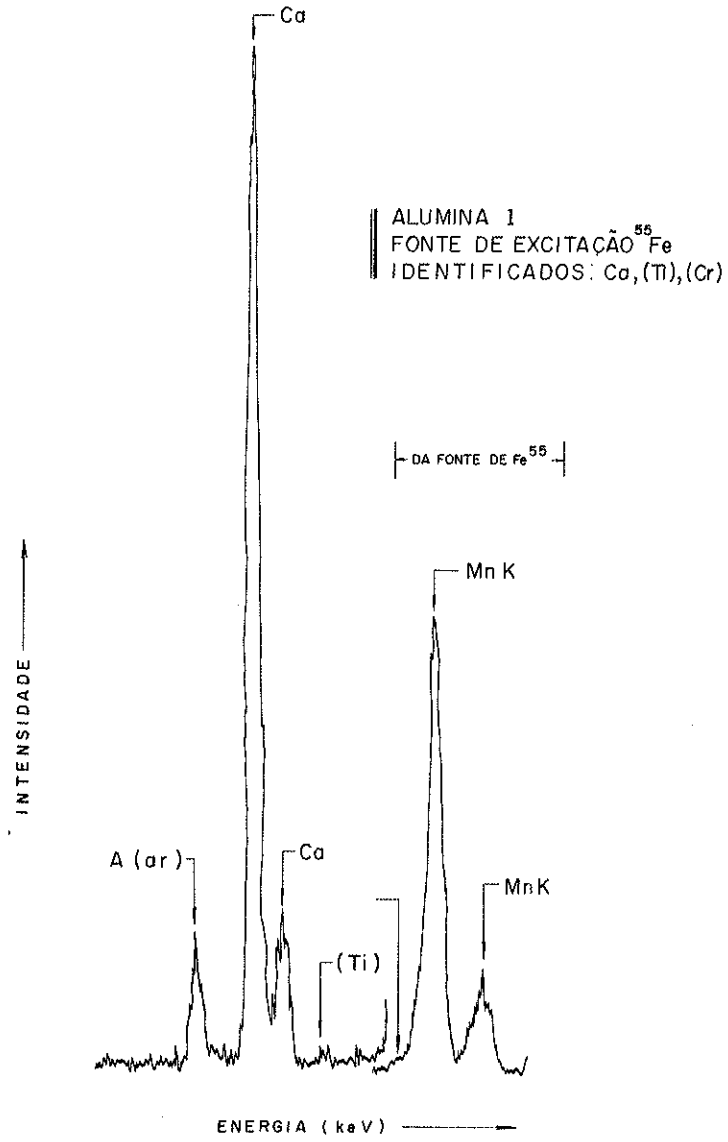


Fig.24:- Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários . Alumina 1. Fonte de excitação ^{55}Fe

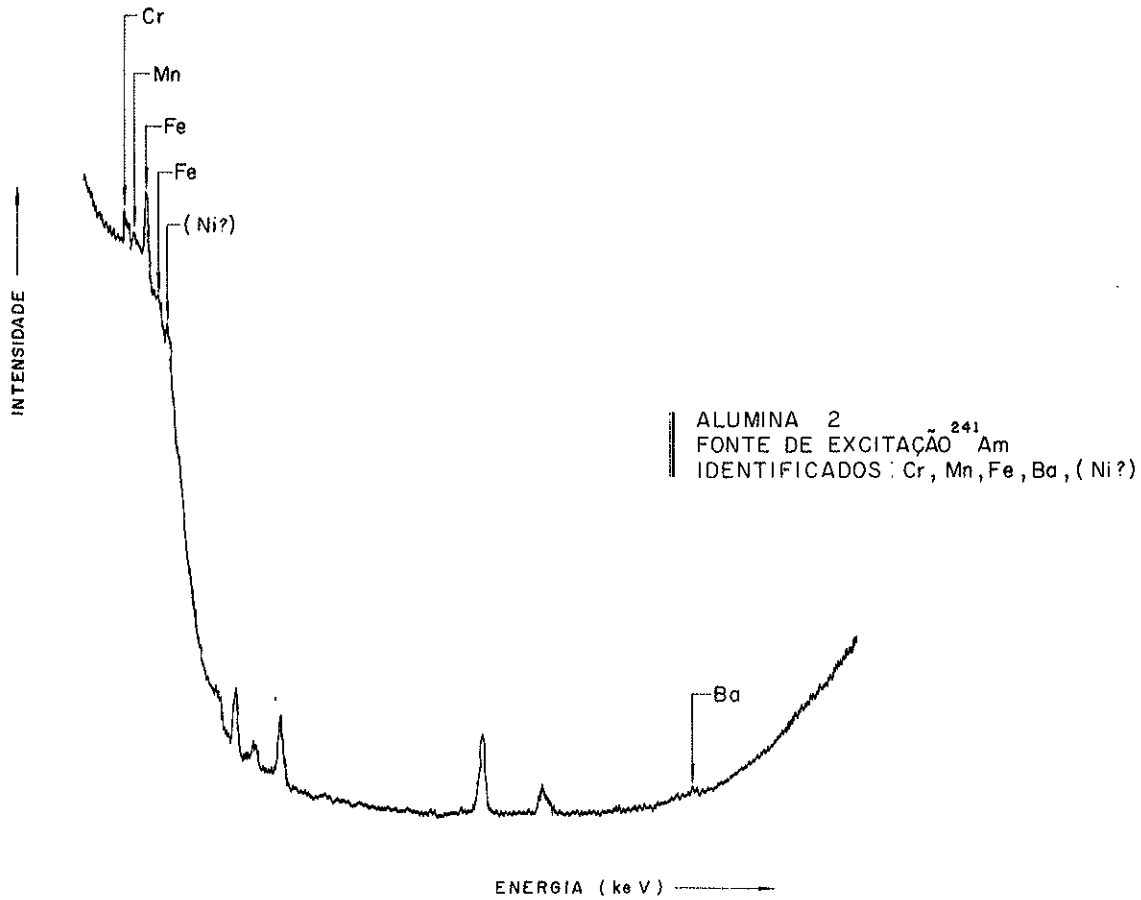


Fig. 25:- Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários. Alumina 2. Fonte de excitação ^{241}Am

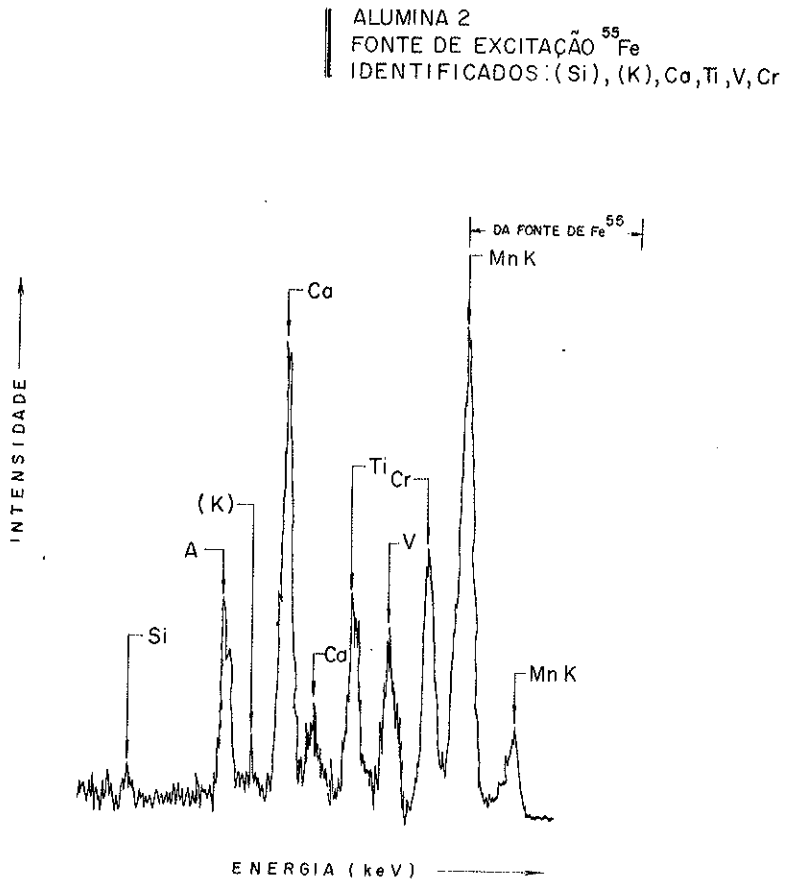


Fig.26:- Análise qualitativa de matéria prima para indústria de refratários. - Alumina 2. Fonte de excitação ^{55}Fe.

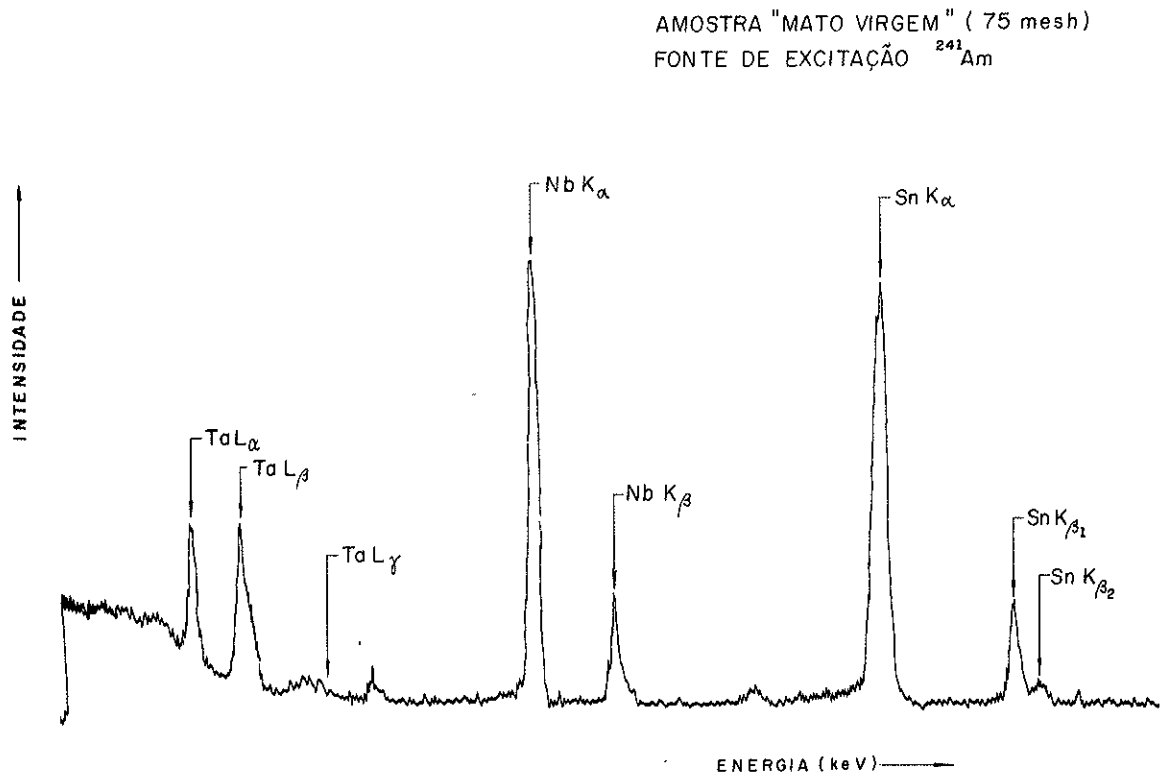


Fig.27:- Espectro típico obtido na análise quantitativa de concentrados de pegmatitos. Amostra "Mato Virgem" (75 mesh). Fonte de excitação ^{241}Am.

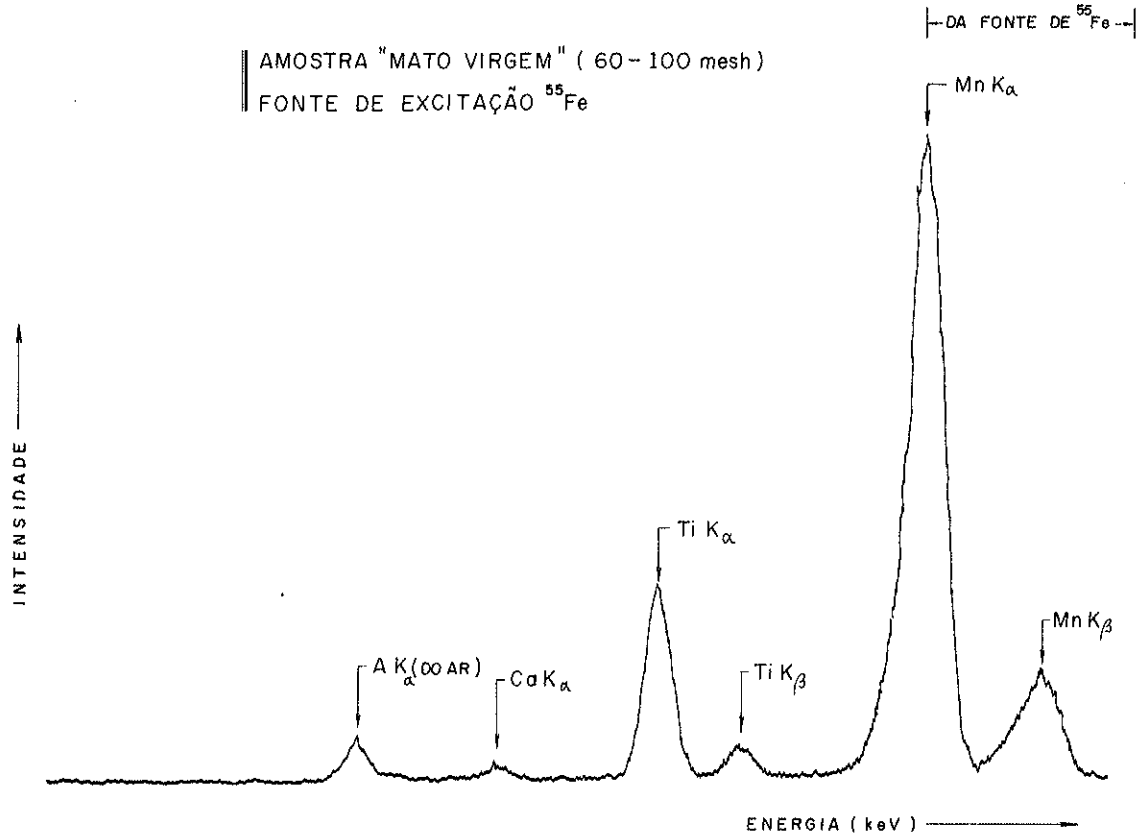


Fig.28:- Espectro típico obtido na análise quantitativa de concentrados de pegmatitos. Amostra "Mato Virgem" (60-100 mesh). Fonte de excitação ^{55}Fe.

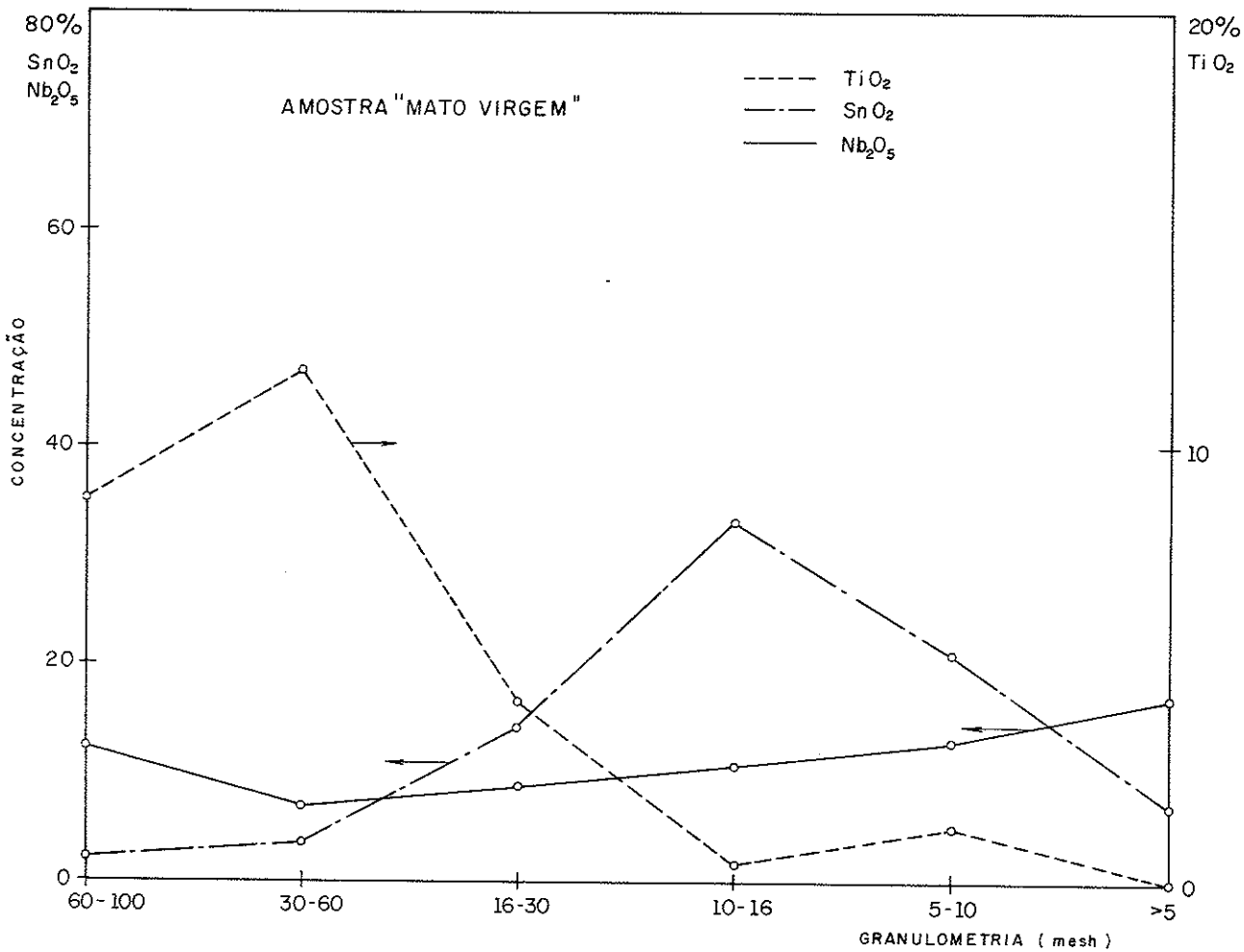


Fig.29:- Distribuição SnO_2, TiO_2 e Nb_2O_5 nas várias frações granulométricas do concentrado Mato Virgem.

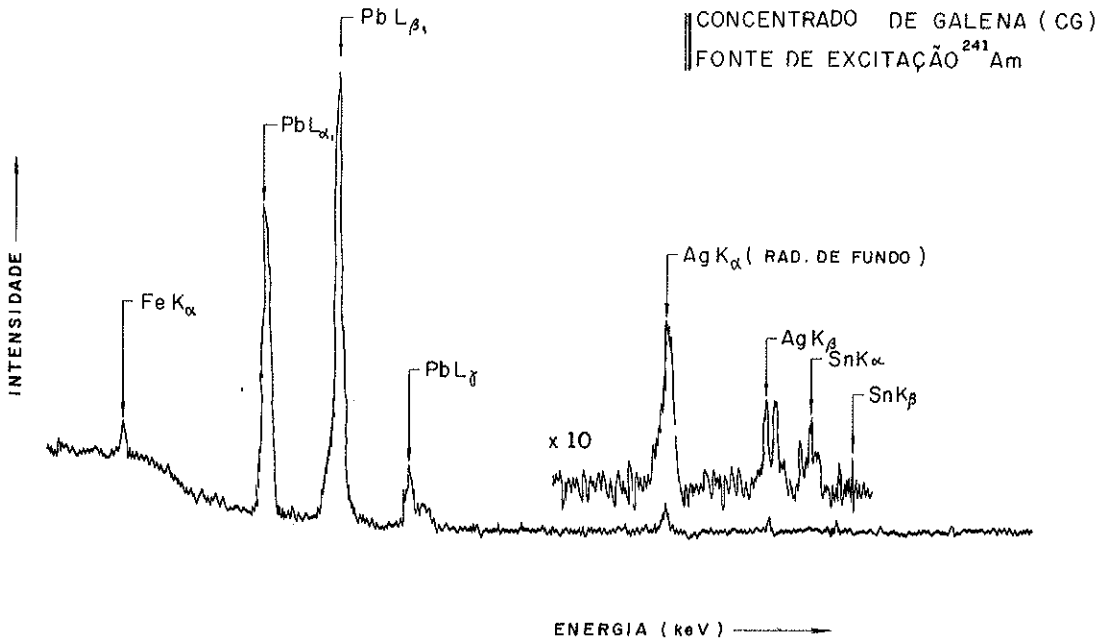


Fig.30:- Espectro típico obtido nas dosagens realizadas em amostras das diversas fases da concentração do minério de chumbo de Panelas (Adrianópolis, PR): Concentrado de Galena (CG)

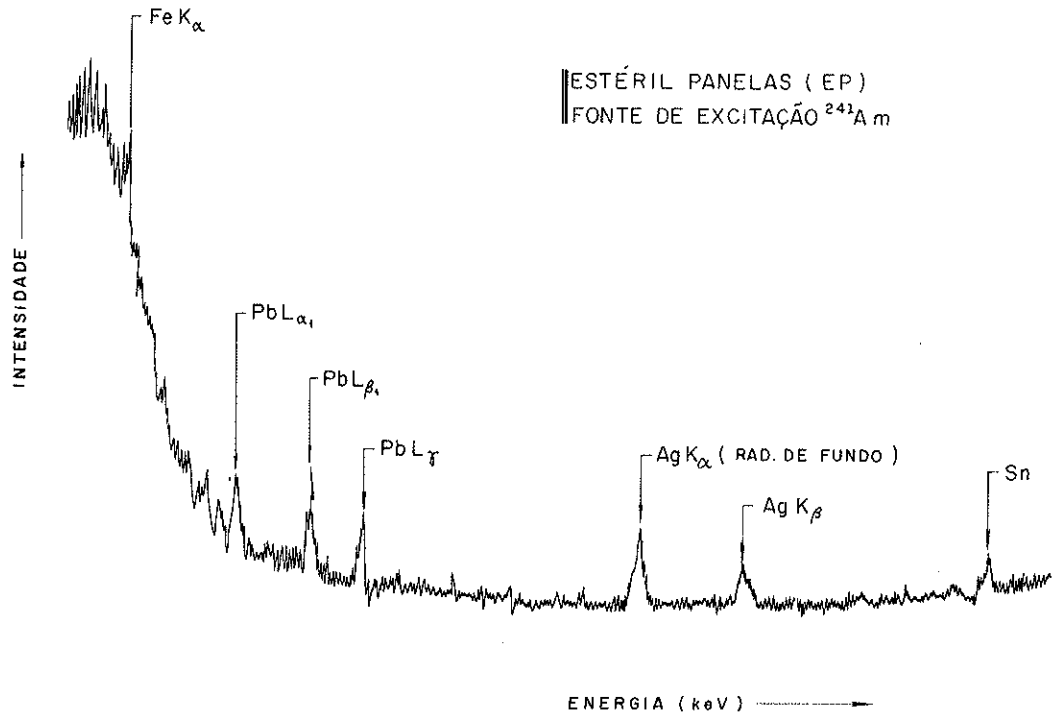
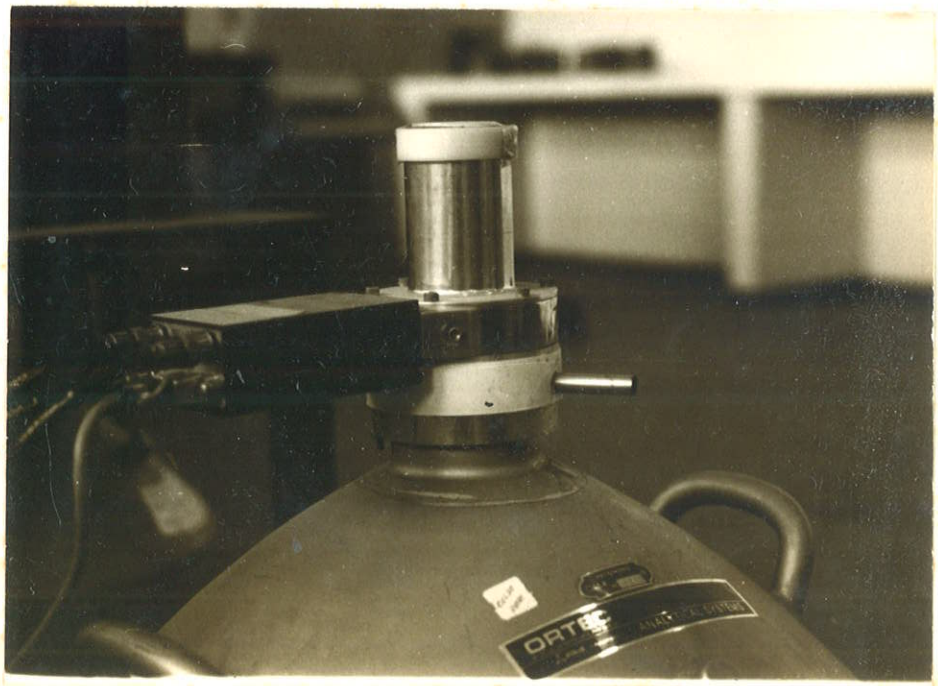
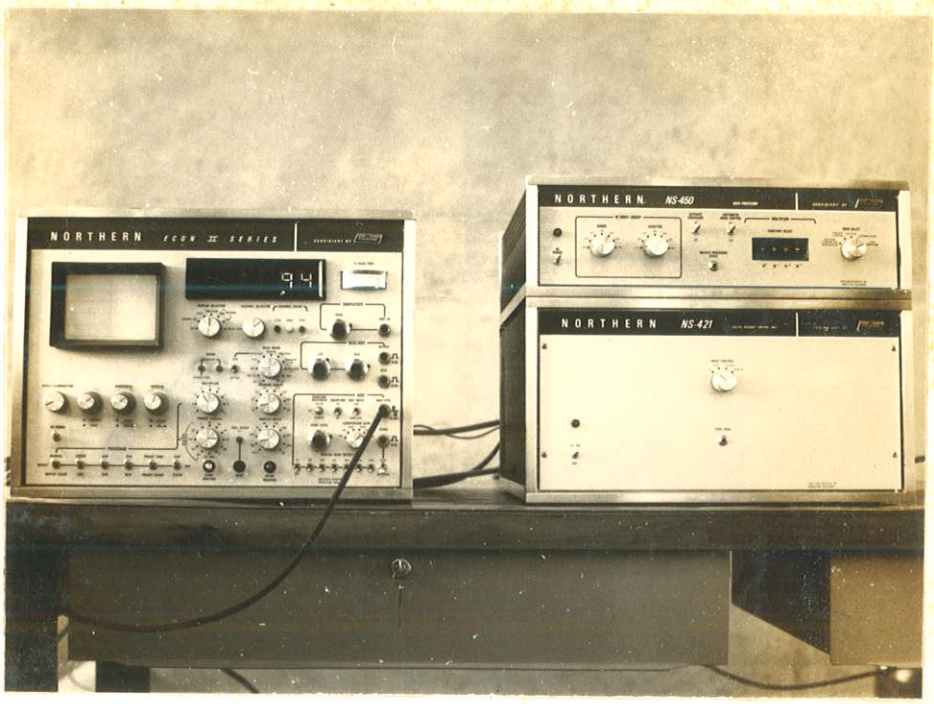
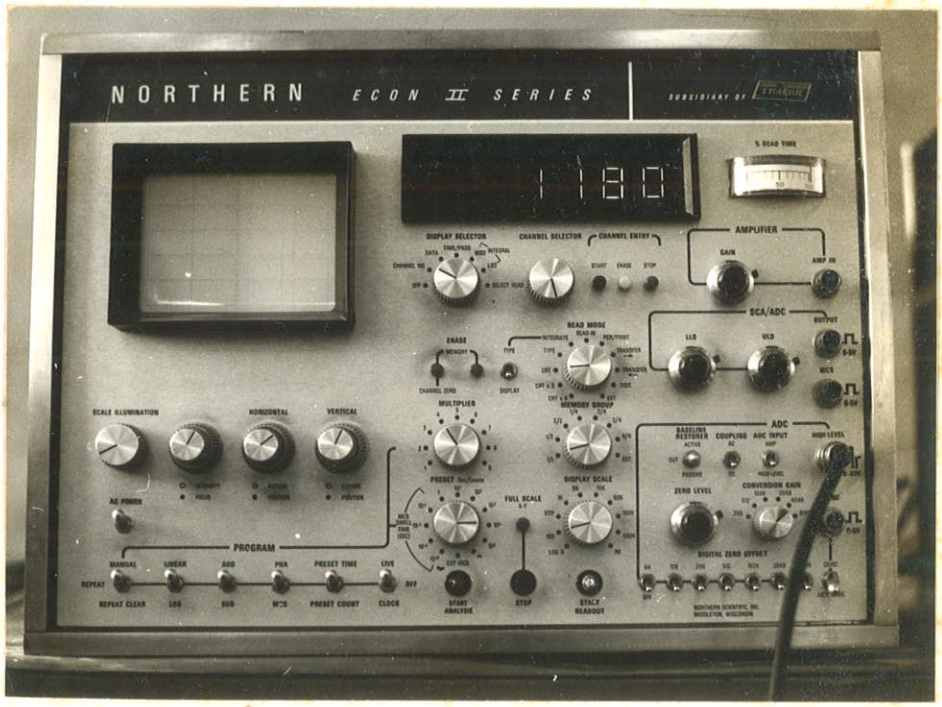


Fig.31:- Espectro típico obtido nas dosagens realizadas em amostras das diversas fases de concentração do minério de chumbo de Panelas (Adrianópolis, PR): Estéril Panelas.



Fotos1 e 2 - Detetor tipo estado sólido de Si(Li) Ortec, utilizado nas determinações práticas deste trabalho





Fotos 3 e 4 Detalhes do analisador multicanal do laboratório de análises da Coordenadoria de Aplicação de Radioisótopos na Engenharia e Indústria, do IEA

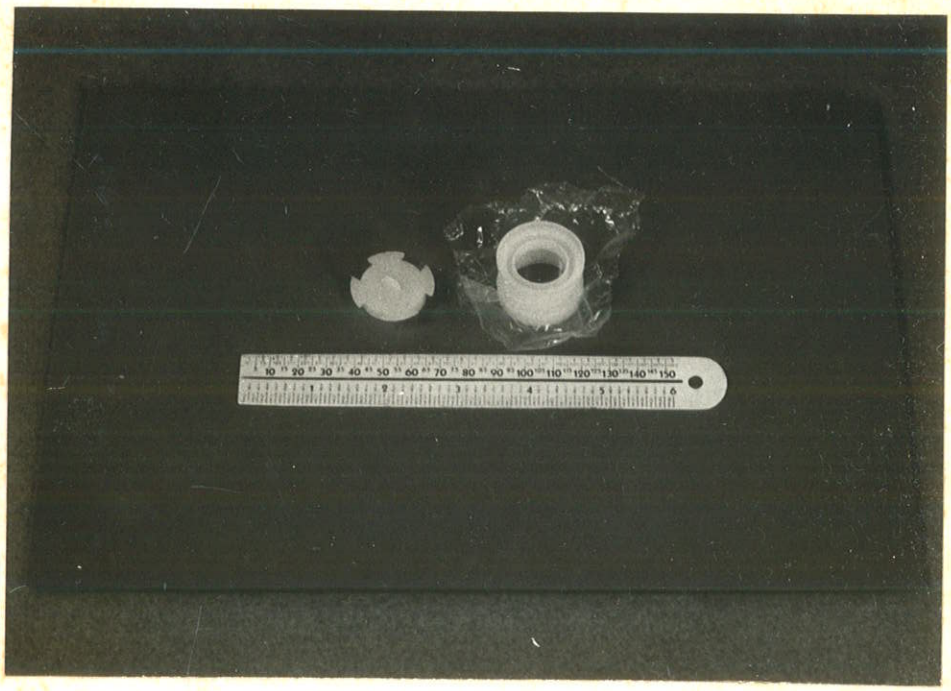


Foto 5 - Recipiente de polietileno vedado com "mylar" utilizado em análises expeditas com material moido.