



Universidade Federal de Minas Gerais

Departamento de Engenharia Nuclear – Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares

CONSTRUÇÃO DE UMA SONDA REMOTA PARA UM ESPECTRÔMETRO  
UTILIZANDO DETECTOR DE NaI(Tl) E A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR  
DISPERSÃO EM ENERGIA

**FRANCISCO ANTÔNIO BRANDÃO JUNIOR**

DEZEMBRO-2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA

CONSTRUÇÃO DE UMA SONDA REMOTA PARA UM ESPECTRÔMETRO  
UTILIZANDO DETECTOR DE NaI(Tl) E A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR  
DISPERSÃO EM ENERGIA

Francisco Antônio Brandão Junior

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação  
em Ciências e Técnicas Nucleares da Escola de  
Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais,  
como requisito parcial para obtenção do título de  
Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares

Área de Concentração: Ciências das Radiações

Linha de Pesquisa: Instrumentação Nuclear

Orientadora: Dr<sup>a</sup> Antonella Lombardi Costa

Coorientador: Dr. Arno Heeren de Oliveira

BELO HORIZONTE

Dezembro-2014

B817c Brandão Junior, Francisco Antônio.  
Construção de uma sonda remota para um espectrômetro utilizando detector de NaI(Tl) e a fluorescência de raios X por dispersão em energia [manuscrito] / Francisco Antônio Brandão Junior . – 2014.  
xviii, 78 f., enc.: il.

Orientadora: Antonella Lombardi Costa.  
Coorientador: Arno Heeren de Oliveira.

Tese (doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 73-77.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Fluorescência de raio X - Teses.  
3. Ótica de fibras - Teses. 4. Espectrometria de cintilação - Teses.  
I. Costa, Antonella Lombardi. II. Oliveira, Arno Heeren de.  
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV.  
Título.

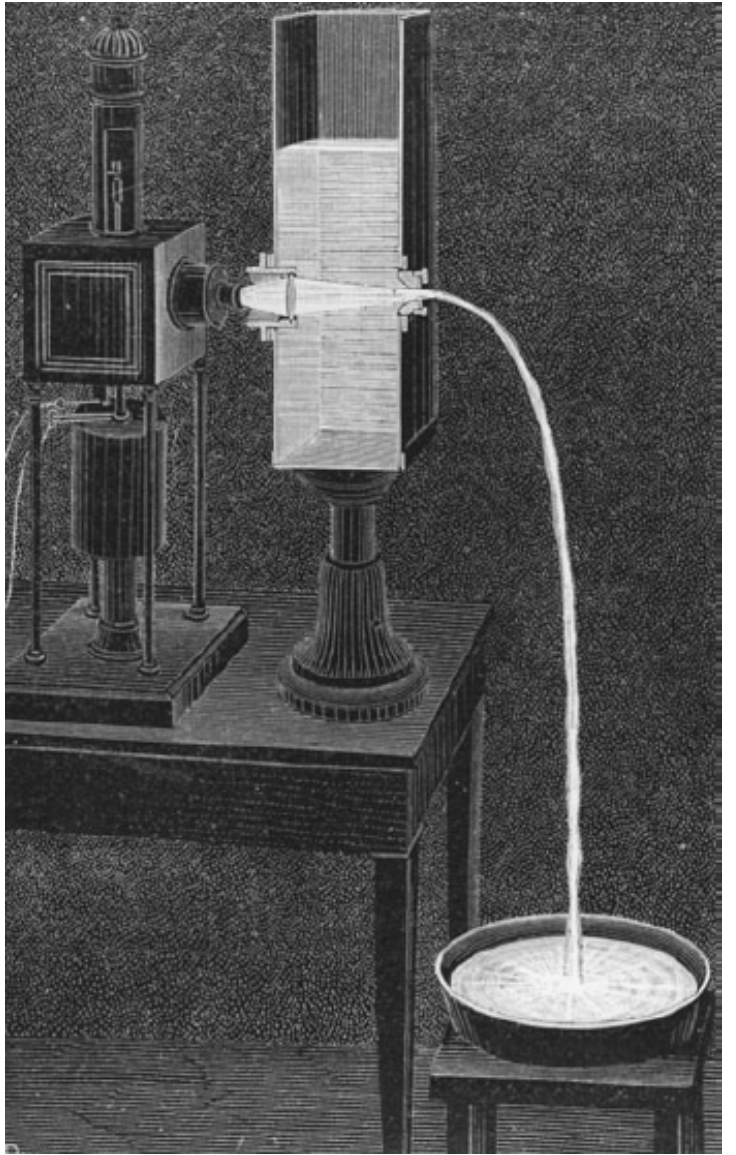
CDU: 621.039(043)

## AGRADECIMENTOS

Ao departamento de Engenharia Nuclear da UFMG e a todos que de uma maneira direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Em especial aos meus orientadores, Dr<sup>a</sup> Antonella Lombardi Costa e Dr. Arno Heeren de Oliveira.

À banca, pelas importantes sugestões e observações.

*Dedico esse trabalho a meus pais em especial, e aos familiares e amigos que me tem apreço, pois o meu sucesso é nosso sucesso.*



*In a dark room, the effect was impressive, “one of the most beautiful, and most curious experiments that one can perform in a course on optics,” Colladon wrote. “If the water is perfectly clear, and the opening of the diaphragm very [smooth], the stream is scarcely visible, even though a very intense light circulates inside it. But whenever the stream encounters a solid body that obstructs it, the light that it contains escapes, and the point of contact becomes luminous. . . . If the stream falls from a great height, or if its diameter is only of some millimeters, it breaks apart into drops in the lower region. Then only does the liquid give light, and each point of rupture in the stream casts a bright light.” [31]*

## RESUMO

Este projeto de pesquisa visa a utilização de detectores cilíndricos de NaI(Tl) com variados volumes sensíveis existentes no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG (DEN-UFMG) para a montagem de espectrômetros utilizando a técnica de fluorescência de raios por dispersão em energia (EDXRF). Dispositivos de acoplamento em formatos cônicos entre os cristais detectores e a válvula fotomultiplicadora (VFM) foram projetados e construídos utilizando material de fácil manuseio, unidos através de um cabo de fibra óptica (FO) para conduzir a luminescência proveniente do cristal detector até a VFM, permitindo maior flexibilidade e acessibilidade do dispositivo para utilização da técnica citada. As conexões desse cabo foram adaptadas aos cones que possuem um sistema com lentes convergentes ajustáveis para a máxima captação da luminescência (entrada e saída). O feixe de fótons é conduzido através da FO desde o cristal detector até a VFM. Esta sonda remota poderá trazer novas soluções para utilização não só na técnica de EDXRF como também futuramente em outras aplicações que utilizem o detector de NaI(Tl). A SR foi projetada e construída baseada na propriedade das FO em conduzir a luz por reflexão total com mínima perda; os primeiros testes qualitativos com a SR foram realizados e os resultados demonstram que o sistema funciona adequadamente.

Palavras-chave: Fluorescência de raios X; fibra óptica; detector de cintilação

## ABSTRACT

This research project aims the utilization of NaI(Tl) cylindrical detectors with different sensitive volumes in the Nuclear Instrumentation Laboratory (LIN) of the Department of Nuclear Engineering at UFMG (DEN-UFMG) for construction of spectrometers using the X ray fluorescence (XRF) technique. Conical coupling devices between the crystal detectors and the photomultiplier valve (VPM) were designed and constructed using easily handled material, joined by an optical fiber cable (FO) for driving the luminescence from the detector crystal to the VPM, allowing greater flexibility and accessibility to the device using the aforementioned technique. The cable connections were adapted to the cones that have a system with adjustable convergent lens to maximize level of luminescence (input and output). The photon beam is conducted by FO from the crystal detector to the VPM. This remote probe may bring new solutions for use not only in EDXRF technique but also in other future applications using the NaI(Tl) detector. The SR was designed and built based on the FO properties to conduct the light by total reflection with minimal loss; the first SR qualitative tests were performed and the results demonstrate that the system works properly.

Keywords: X ray Fluorescence; optic fiber; scintillation detector



## SUMÁRIO

Resumo .....	vii
Abstract .....	viii
Sumário .....	ix
Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas .....	xvi
Lista de Siglas .....	xvii
Lista de Símbolos e Unidades Especiais .....	xviii
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. Fluorescência de Raios X (XRF) .....	3
2.1.1. A Lei de Moseley para as Linhas Espectrais .....	8
2.2. Espectrometria por EDXRF .....	9
2.3. Detectores de Cintilação .....	11
2.3.1. Principais Tipos de Cintiladores .....	14
2.3.2. Acoplamento Cristal-Válvula Fotomultiplicadora .....	14
2.4. Espectrômetros Portáteis Aplicados à Fluorescência de Raios X (PXRF) ...	15
2.5. Utilização de Fontes Radioativas em EDXRF .....	21
2.6. Fibras Ópticas (FO) .....	25
2.6.1. Características Gerais das Fibras Ópticas .....	26
2.6.2. Atenuação da Luz em FOs .....	29
2.6.3. Abertura Numérica da FO .....	31
2.7. Acoplamento Óptico – Lentes .....	33
2.7.1. Lentes Esféricas Convergentes .....	33
2.8. Grandezas Luminosas .....	35

<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
3.1. Sistema de Acoplamento Detector-Fotomultiplicadora .....	36
3.2. Descrição dos Testes com a SR .....	37
3.2.1. Teste para Verificação do Cone de Aceitação da Fibra Óptica .....	38
3.2.2. Teste para Verificação da Transferência de Luz pela SR .....	38
3.2.3. Teste de Verificação com Fontes Radioativas e com Raios X .....	38
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS .....</b>	<b>40</b>
4.1. Desenvolvimento da Sonda Remota .....	40
4.1.1. Dimensionamento das Lentes .....	44
4.2. Montagem do Sistema de Detecção com a SR .....	46
4.3. Testes com a Sonda Remota .....	48
4.3.1. Determinação do Cone de Aceitação da Fibra Óptica .....	48
4.3.2. Testes Iniciais de Transferência da Luminescência Proveniente do Sinal de Fluorescência de RX pela SR .....	50
4.4. Verificação do Sistema com SR utilizando Fontes Radioativas e Raios X....	55
4.4.1. Espectros das Fontes Obtidos no Sistema Convencional.....	56
4.4.2. Espectros das Fontes Obtidos no Sistema com a Sonda Remota.	61
4.4.3. Espectros de Raios X Obtidos no Sistema Convencional .....	66
4.4.4. Espectros de Raios X obtidos no com a SR .....	68
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>70</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>73</b>

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1. Geometria de irradiação e detecção da EDXRF normalmente utilizada nos trabalhos <i>in situ</i> . Linhas contínuas pretas: radiação incidente e espalhada; Linhas coloridas: raios X característicos.....	4
Fig. 2.2. Interação de fótons com um elétron da camada K .....	5
Fig. 2.3. Emissão de raios X característicos .....	5
Fig. 2.4. Exemplo dos níveis eletrônicos internos para o Mn, com as possibilidades de preenchimento da vacância com elétrons dos níveis mais externos após ejeção de um elétron da camada K e consequente emissão de raios X característicos .....	6
Fig. 2.5. Energias de emissão K e L para diversos elementos .....	7
Fig. 2.6. Fluorescência de raios X: espectro característico para a prata obtido com três tipos de detectores diferentes .....	10
Fig. 2.7. Bandas eletrônicas de valência e de condução .....	13
Fig. 2.8. Cristal cintilador acoplado à válvula fotomultiplicadora .....	15
Fig. 2.9. Esquema interno de um espectrômetro portátil e exemplo de uso na análise de materiais de forma prática (marca: <i>Thermo Scientific Niton XRF Analyzer</i> ) .....	16
Fig. 2.10. Aspecto geral do espectrômetro (esquerda) e detalhes da câmara a vácuo (direita) usados para análise <i>in situ</i> .....	18
Fig. 2.11. Sistema portátil EDXRF .....	18
Fig. 2.12. Esquema da montagem do sensor utilizando fotodiodos e fibra óptica .....	19
Fig. 2.13. Princípio da técnica de fluorimetria de fase .....	20
Fig. 2.14. Aparato experimental para medidas de fluorescência de raios X mostrando a fonte radioativa, o alvo, a fotomultiplicadora, o cristal	

Nal(Tl), e o sistema eletrônico associado .....	22
Fig. 2.15. Esquema experimental de medida de fluorescência com fonte de amerício .....	24
Fig. 2.16. Geometria do aparato experimental (esquerda) e espectro típico de fluorescência do complexo $C_{84}H_{56}N_8O_4-Ni$ (direita) .....	25
Fig. 2.17. Experimento para verificação de transmissão da luz realizado em 1841 por Daniel Colladon .....	26
Fig. 2.18. Refração da Luz .....	28
Fig. 2.19. Estrutura interna e dimensões típicas de uma fibra óptica .....	28
Fig. 2.20. Propagação da luz na fibra multimodo (esquerda) e monomodo (direita) .....	29
Fig. 2.21. Espectro típico de atenuação de sinal para uma fibra monomodo .....	31
Fig. 2.22. Abertura Numérica da fibra ótica .....	32
Fig. 2.23. Cone de aceitação da FO .....	32
Fig. 2.24. Diagrama em corte de uma lente plano-convexa .....	34
Fig. 2.25. Esquema óptico de uma lente plano-convexa .....	34
Fig. 3.1. Sistema convencional de detecção e o sistema inovador utilizando a SR .....	37
Fig. 3.2. Diversos cristais de cintilação Nal(Tl) do LIN .....	37
Fig. 4.1. Dispositivo SR desenvolvido mostrando a válvula fotomultiplicadora acoplada ao crista de Nal(Tl) através do cabo de fibra óptica. Os adaptadores cônicos têm um sistema ajustável de lentes convergentes que concentra o feixe eletromagnético .....	41
Fig. 4.2. (A): Cone de acoplamento do cristal com a FO ao lado do anel de redução. (B): Mesmo elemento em posição vertical tendo ao lado a lente focalizadora, anel de redução e na parte superior o parafuso regulador de ajuste focal.....	42

Fig. 4.3. (A): Cone de acoplamento da fotomultiplicadora com a FO, com a lente colimadora posicionada; (B): mesmo elemento na posição vertical tendo na parte superior o parafuso de ajuste focal; ao lado, a lente colimadora .....	42
Fig. 4.4. Esquema do dispositivo cônico utilizado para acoplamento da FO com o cristal; em cinza, a lente focalizadora L1 (dimensões em mm) .....	43
Fig. 4.5. Esquema do dispositivo cônico utilizado para acoplamento da válvula fotomultiplicadora com a FO; em cinza, a lente focalizadora L2 (dimensões em mm) .....	43
Fig. 4.6. Diagrama esquemático da captação da luminescência proveniente do detector (feixe em azul) pela FO .....	44
Fig. 4.7. Máxima captação da luminescência emitida pela FO (em azul) e dirigida para a VFM .....	45
Fig. 4.8. Lentes convergentes especialmente fabricadas para o sistema da SR; Lente 1: para acoplamento da FO com a fotomultiplicadora; Lente 2: para acoplamento do cristal com a FO .....	45
Fig. 4.9. Vista geral do espectrômetro do LIN (em destaque na foto, a SR) .....	46
Fig. 4.10. Dois cristais de NaI(Tl) do LIN com diferentes volumes sensíveis .....	47
Fig. 4.11. Pequena e segura maleta com os cristais, VFM e FO acondicionados para facilidade de transporte, cujo peso total é de 2,5 kg .....	48
Fig. 4.12. Dispositivo para medida do ângulo de aceitação da FO, através de uma luz laser e um medidor digital de iluminância, ( <i>MLM-1011</i> ) <i>Minipa</i> , alcance de 1 a 100.000 lux.....	49
Fig. 4.13. Iluminância medida na saída da FO em função do ângulo de incidência do laser na área de seção reta da janela de entrada da mesma .....	50
Fig. 4.14. Montagem experimental mostrando aparelho de raios X, o cristal de NaI(Tl), a Sonda Remota e o cone com lente difusora .....	51

Fig. 4.15. Teste do sistema com a SR: imagens do sinal de fluorescência obtidas através de uma câmara fotográfica digital .....	52
Fig. 4.16. Teste do sistema com a SR: variação iluminância com a tensão aplicada ao aparelho de raios X para dois tipos de detectores, D-I e D-II .....	53
Fig. 4.17. Variação iluminância com a tensão aplicada ao aparelho de raios X para o detector D-I. A curva sólida representa a regressão polinomial e o quadro à direita da curva apresenta os parâmetros associados .....	54
Fig. 4.18. Variação iluminância com a tensão aplicada ao aparelho de raios X para o detector D-II. A curva sólida representa a regressão polinomial e o quadro à direita da curva apresenta os parâmetros associados .....	55
Fig. 4.19. DL1 – Detector NaI(Tl) modelo 802-3 utilizado no sistema convencional (cristal acoplado à válvula fotomultiplicadora) .....	56
Fig. 4.20. Espectros do BG, fonte de $^{241}\text{Am}$ e (BG e $^{241}\text{Am}$ ) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 180 s ....	58
Fig. 4.21. Espectros do BG, fonte de $^{60}\text{Co}$ e (BG e $^{60}\text{Co}$ ) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 360 s ....	59
Fig. 4.22. Espectros do BG, fonte de $^{152}\text{Eu}$ e (BG e $^{152}\text{Eu}$ ) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 180 s .....	60
Fig. 4.23. Cristal de NaI(Tl), ligado à VFM através da SR, constituindo o detector DL2 .....	61
Fig. 4.24. VFM separada do cristal NaI(Tl) .....	61
Fig. 4.25. Espectros do BG, fonte de $^{241}\text{Am}$ e (BG e $^{241}\text{Am}$ ) utilizando o detector DL2 no sistema com a SR; tempo de contagem: 720 s .....	63
Fig. 4.26. Espectros do BG, fonte de $^{60}\text{Co}$ e (BG e $^{60}\text{Co}$ ) utilizando o detector DL2 no sistema com a SR; tempo de contagem: 720 s .....	64
Fig. 4.27. Espectros do BG, fonte de $^{152}\text{Eu}$ e (BG e $^{152}\text{Eu}$ ) utilizando o detector DL2 no sistema com a SR; tempo de contagem: 720 s .....	65
Fig. 4.28. Espectros do BG, raio X e (BG e raio X) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 180 s .....	67

Fig. 4.29. Espectros do BG, raio X e (BG e raio X) utilizando o detector DL2  
no sistema com a SR; tempo de contagem: 180 s .....69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Fontes radioativas seladas para instrumentação EDXRF portátil .....	21
Tabela 2.2. Comparação entre as seções de choque para produção de raios X calculadas e experimentais .....	23
Tabela 3.1. Fontes do LIN utilizadas para geração dos espectros .....	39
Tabela 4.1. Principais características das lentes convergentes .....	46
Tabela 4.2. Condições para os 8 casos investigados .....	51
Tabela 4.3. Variação da iluminância com as tensões aplicadas ao aparelho de raios X .....	53



## LISTA DE SIGLAS

AN	- Abertura Numérica
BG	- background
BGO	- germanato de bismuto
DEN	- Departamento de Engenharia Nuclear
EDXRF	- Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
FO	- Fibra Óptica
LED	- Diodo Emissor de Luz
LIN	- Laboratório de Instrumentação Nuclear
NMR	- Ressonância Magnética Nuclear
PIXE	- Emissão de Raio X por Indução de Partícula
PXRF	- Fluorescência de Raios X Portátil
SR	- Sonda Remota
SRXRF	- Fluorescência de Raios X com Fonte de Luz Síncrotron
TXRF	- Fluorescência de Raios X por Reflexão Total
UFMG	- Universidade Federal de Minas Gerais
UV	- Ultra Violeta
V	- vergência
VFM	- Válvula Fotomultiplicadora
WDXRF	- Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda
XRF	- Fluorescência de Raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES ESPECIAIS

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)	- cristal de germanato de bismuto
cd	- candela – unidade de intensidade luminosa
di	- unidade de dioptria
CsI(Na)	- Detector de iodeto de cézio ativado com sódio
CsI(Tl)	- Detector de iodeto de cézio ativado com tálio
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	- cristal cintilador de Antraceno
$K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$	- Energias relativas às transições de elétrons da camada eletrônica L para a camada K
$K_{\beta}$	- Energias relativas às transições de elétrons da camada eletrônica M para a camada K
$K_{\alpha 1,2}$	- Energia média entre os picos $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$
LiI(Eu)	- Detector de iodeto de lítio ativado com európio
lm	- lúmen – unidade de fluxo luminoso
lx	- lux – unidade de iluminância
NaI(Tl)	- Detector de iodeto de sódio ativado com tálio
Si(Li)	- Detector de silício dopado com lítio

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O dispositivo apresentado neste trabalho é um complemento inovador para ser utilizado em espectrômetros que utilizam detectores cintiladores, particularmente detectores NaI(Tl) na técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (*energy dispersive X-ray fluorescence* – EDXRF). A vantagem de utilizar uma fibra óptica para conduzir a luminescência produzida no detector pelo material irradiado até a válvula fotomultiplicadora (VFM) teve como objetivo principal tornar os espectrômetros mais cômodos e com maiores possibilidades e facilidades de acesso em análise de diversos materiais de interesse. Essa inovação permite eliminar cabos elétricos e o módulo volumoso composto de detector e fotomultiplicadora nos sistemas convencionais podendo ter grande mobilidade e alcançar locais de difícil acesso, independentemente do tamanho e/ou localização do material a ser analisado. Outra possibilidade é a substituição do detector NaI(Tl) por outros detectores cintiladores para aplicações entre outras, na área médica (tratamento e/ou diagnóstico), utilizando o mesmo módulo de amplificação, obtenção e tratamento dos dados. Na fase de prospecção geológica por exemplo, a sonda remota pode ser usada para acelerar o processo de análise de amostras de solo, análise direta em canais e ajudar a decidir sobre a continuidade ou não de uma perfuração com sonda.

A oportunidade de utilizar diversos detectores cilíndricos de NaI(Tl) com variados volumes sensíveis existentes no LIN motivaram este trabalho e justificam o desenvolvimento de tal dispositivo para facilitar o acoplamento detector-fotomultiplicadora. Ocorreu então a ideia de se construir um dispositivo para o acoplamento inovador e diferente do modo usualmente existente.

A utilização de um cabo de fibra óptica (FO) além de diminuir a limitação física do sistema de detecção, tem uma grande banda de passagem, pequena atenuação de sinal, baixíssima imunidade à interferência eletromagnética e menor custo em relação aos cabos elétricos.

A sonda remota (SR) com o cabo de FO e pequenas modificações poderá ser utilizada nos espectrômetros em geral que utilizam detectores cintiladores e não apenas com o NaI(Tl) como se apresenta. Portanto as medições podem ser realizadas com maior facilidade principalmente em campo na análise de amostras como da mineração por exemplo.

A tese está organizada em 5 Capítulos apresentados a seguir.

O presente Capítulo 1 é uma introdução ao trabalho e aborda o problema científico e a solução proposta.

No Capítulo 2, a revisão bibliográfica serve como diretriz para reflexão e entendimento do assunto retratando análises, definições de trabalhos já realizados e a seleção de dispositivos semelhantes já elaborados.

O Capítulo 3 aborda a metodologia utilizada, destacando o panorama geral da elaboração e construção da SR, e descreve os testes realizados para avaliar seu funcionamento.

O Capítulo 4 apresenta o projeto e o desenvolvimento do sistema com a SR e os resultados dos testes ópticos com a mesma. Além disso, mostra os resultados de espectros obtidos com o sistema convencional e com o sistema com a SR utilizando fontes do LIN ( $\text{Am}^{241}$ ,  $\text{Co}^{60}$   $\text{Eu}^{152}$ ) e raios X para fins de comparação e verificação da eficácia do dispositivo desenvolvido.

O Capítulo 5 refere-se à conclusão, abordando o que era esperado e o que foi conquistado com o projeto. Apresentam-se também neste capítulo os aperfeiçoamentos futuros com sugestões de melhorias para o sistema, bem como as diretrizes para outras utilizações.

## CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fluorescência de Raios X (XRF)

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é um método rápido, eficiente e não destrutivo [1, 2], que possibilita a obtenção de informações conclusivas, principalmente no que diz respeito à composição química dos objetos e materiais analisados.

Quando um átomo é irradiado utilizando-se uma fonte de radiação (tubos de raios X, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc.), um elétron pode ser ejetado de uma de suas camadas eletrônicas mais internas. Para estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre esses dois níveis onde se deu a transição sob a forma de radiação eletromagnética; a radiação emitida nessa transição é característica de cada elemento presente na amostra.

Atualmente, devido à variedade de equipamentos que se diferenciam pela configuração (geometria) ou pelo modo de excitação, a técnica XRF apresenta cinco modalidades [3]:

- 1 - Por dispersão em comprimento de onda (WDXRF - *wavelength dispersive X-ray fluorescence*)
- 2 - Por dispersão em energia (EDXRF)
- 3 - Por reflexão total (TXRF – *total reflection X-ray fluorescence*)
- 4 - Com fonte de luz síncrotron (SRXRF – *synchrotron-based X-ray fluorescence*)
- 5 - Através de indução por partículas (PIXE – *particle induced X-ray emission*)

Dentre esses tipos de fluorescência de raios X, os mais utilizados são os dois primeiros. A técnica EDXRF usando um detector apropriado em que é possível distinguir cada pico elementar de acordo com a sua energia, e por dispersão de comprimento de onda, onde cada pico elementar é separado de acordo com o seu comprimento de onda. As três últimas técnicas listadas são consideradas especiais por apresentarem configurações diferenciadas.

A técnica de EDXRF, por ser mais simples, é ideal para equipamento portátil, além de ser muito eficiente, pois possibilita de forma não destrutiva determinar a composição química da amostra em estudo. É muito utilizada em estudos como, por

exemplo, os relacionados com análises de obras de arte e documentos antigos, principalmente, devido à sua característica de técnica não destrutiva [4, 5, 6]. Além disso, é relativamente simples e pouco dispendiosa.

Para excitar a amostra de interesse em seu nível atômico, a EDXRF pode utilizar radiação gama emitida por fonte radioativa ou raios X de um tubo de raios X com energia suficiente para arrancar elétrons das órbitas internas. Na desexcitação, o átomo ionizado emite fótons de energias características (fluorescência) que por sua vez interagem com um detector cintilador. No detector, ocorre a luminescência e o elemento é identificado pelo nível de energia característica enquanto a intensidade do sinal determina sua concentração elementar. O detector do tipo NaI(Tl) é considerado muito eficiente na medida da radiação gama e X, pois apresenta alta sensibilidade para fótons. O espectro de fluorescência permite a análise qualitativa e quantitativa da composição elementar da amostra. Essa técnica vem sendo utilizada como um importante método analítico não destrutivo [7].

De maneira geral, a técnica EDXRF utiliza o feixe de radiação incidindo na amostra em ângulos entre 30 e 60 graus, como está esquematicamente representado na Figura 2.1.

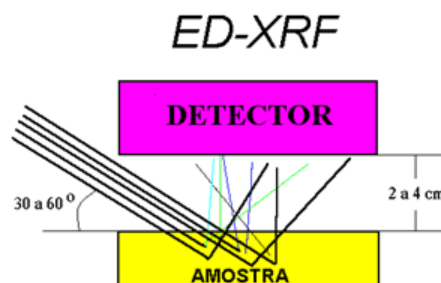


Fig. 2.1. Geometria de irradiação e detecção da EDXRF normalmente utilizada nos trabalhos *in situ*. Linhas contínuas pretas: radiação incidente e espalhada; Linhas coloridas: raios X característicos [2].

Essa técnica (EDXRF) se baseia no efeito fotoelétrico. Um fóton de raio X (ou  $\gamma$ ) arranca um elétron da camada K deixando o átomo ionizado (Figura 2.2). O retorno ao estado de menor energia ocorre quando um elétron mais externo preenche a vacância deixada, realizando uma transição, conforme mostrado na Figura 2.3. Devido à diferença de energia entre os dois níveis, um fóton de raio X característico é liberado com uma energia específica igual à diferença de energia entre os níveis envolvidos na

transição. A energia liberada é característica para cada elemento químico possibilitando, dessa forma, diferenciá-los. Na Figura 2.4 é apresentado um exemplo de diagrama com os níveis eletrônicos de energia característica para o manganês (Mn).

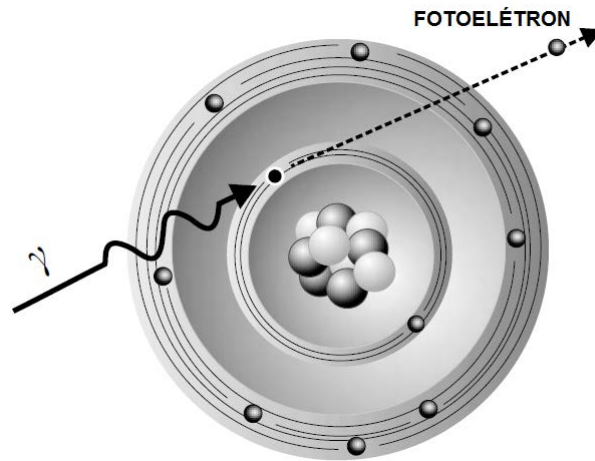


Fig. 2.2. Interação de fótons com um elétron da camada K [8].

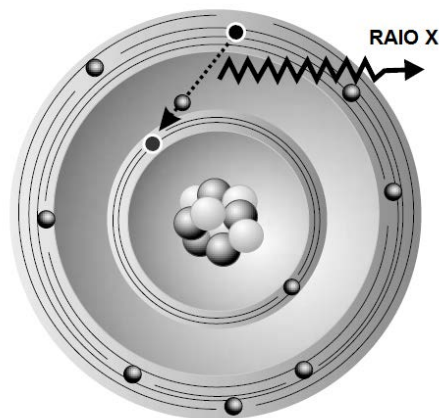


Fig. 2.3. Emissão de raios X característicos [8].

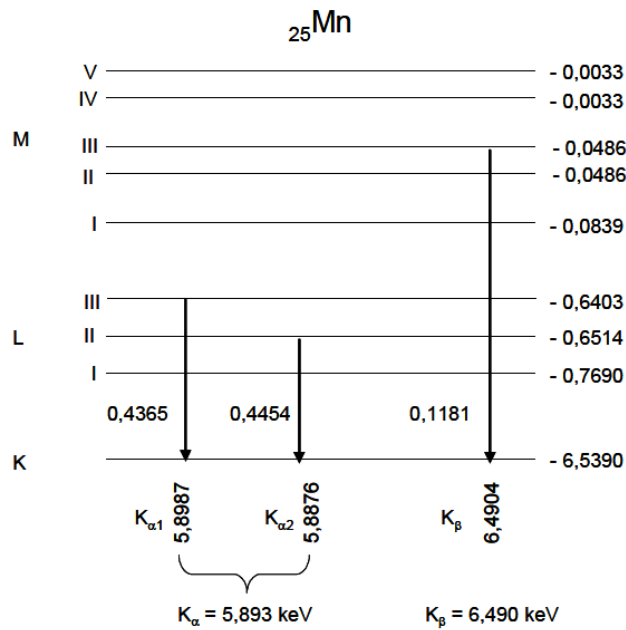


Fig. 2.4. Exemplo dos níveis eletrônicos internos para o Mn, com as possibilidades de preenchimento da vacância com elétrons dos níveis mais externos após ejeção de um elétron da camada K e consequente emissão de raios X característicos.

Observa-se na Figura 2.4 que cada transição entre sub-níveis específicos possui uma energia característica. A vacância da camada K pode ser preenchida por elétrons de dois sub-níveis da camada L, o que origina raios X com dois valores de energia,  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ . Elétrons da camada M também podem ocupar a vacância da camada da K originando raios X  $K_{\beta}$ .

Cada transição eletrônica tem certa probabilidade de ocorrer. Para muitos elementos, como ocorre no exemplo da Figura 2.4, as energias das duas linhas  $K_{\alpha}$  são muito próximas não sendo possível distingui-las pela técnica de XRF. É observado um único pico, denominado  $K_{\alpha 1,2}$  com energia intermediária entre aquelas das linhas separadas. Uma tabela geral com valores de energias de fluorescência das camadas K e L para vários elementos é apresentada na Figura 2.5 [9].





### 2.1.1. A Lei de Moseley para as Linhas Espectrais

In 1913, Moseley estabeleceu uma relação empírica entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos raios X para cada série espectral e o número atômico  $Z$  do elemento do qual é emitido expresso como:

$$1/\lambda \cong C(Z - a)^2 \quad (2.1)$$

onde  $C$  é uma constante com valor muito próximo à constante de Rydberg,  $R_M$ , e  $a$  é uma constante com valor em torno de 1 ou 2 [27]. A equação 2.1 pode ser reescrita em termos da frequência ( $\nu$ ) substituindo  $\lambda$  por  $c/\nu$ , onde  $c$  é velocidade da luz ( $\cong 3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>):

$$\nu \cong Cc(Z - a)^2 \quad \cong C_1(Z - a)^2 \quad (2.2)$$

Posteriormente, ficou estabelecido que o valor de  $C_1$  é  $(3R_M/4)c$  para a transição  $K_\alpha$  e  $(5R_M/36)c$  para a  $L_\alpha$ , onde  $R_M = 2\pi^2me^4/h^3$  que é numericamente igual a  $1,09737316 \times 10^7$  m<sup>-1</sup> [10]. A energia das órbitas circulares é calculada usando  $E_n = RZ^2h/n^2$  com  $h = 4,136 \times 10^{-15}$  eV s<sup>-1</sup> (constante de Planck). As energias das linhas de raios X,  $K_\alpha$  e  $L_\alpha$ , podem ser encontradas pela teoria de Bohr que estabelece:

$$E_{K_\alpha} = (3/4)(Z - a)^2E_f \quad \text{e} \quad E_{L_\alpha} = (5/36)(Z - a)^2E_f \quad (2.3)$$

onde  $E_f$  é a energia de ionização do átomo de hidrogênio que é igual a 13,6 eV. As energias dos raios X das várias linhas  $K_\alpha$  and  $L_\alpha$  aumentam em função do número atômico  $Z$  de acordo com a lei de Moseley:

$$E_x = Z^2(1/n^2 - 1/m^2) \quad (2.4)$$

Sendo  $n$  o nível de mais baixa energia, ou seja,  $n = 1$  para raios X da camada K,  $n = 2$  para raios X da camada L, e assim sucessivamente, enquanto  $m$  é o nível de energia de maior estado, isto é,  $m = 2, 3, \dots$

A intensidade de emissão de uma linha particular (por exemplo,  $L_{\alpha 1}$  que é uma transição  $L_{III} - M_V$ ) dependerá de vários fatores, tais como a probabilidade de que a radiação incidente ionizará um átomo no nível  $L_{III}$ , a probabilidade de que a vacância criada em  $L_{III}$  será preenchida por um elétron do nível  $M_V$  e a probabilidade de que o fóton  $L_{\alpha 1}$  deixará o nível sem ser absorvido no próprio átomo (efeito Auger) [10].

## 2.2. Espectrometria por EDXRF

Para realizar experimentos de fluorescência de raios X é necessário utilizar um sistema constituído por uma fonte radioativa ou emissor de raios X para a excitação das amostras, o detector para identificar os raios X característicos emitidos pelas mesmas, a eletrônica associada (pré-amplificador, amplificador, fonte de alta tensão) e um sistema para tratamento de dados multicanal que registra o espectro obtido.

A Figura 2.6 mostra um exemplo de um espectro possível de ser obtido em uma análise de fluorescência [2]. Os espectros representam a quantidade de fótons de raios X característicos detectados (eixo Y) em função da energia dos mesmos (eixo X). Neste exemplo, a mesma medida foi realizada com três tipos diferentes de detectores: cristal cintilador de NaI(Tl), detector proporcional e detector de silício dopado com lítio, Si(Li) [2].

O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia, onde tem alta eficiência de detecção. A espectroscopia de raios X de baixa energia é uma das principais aplicações do contador proporcional devido à total absorção dos fotoelétrons formados no interior do gás [12].

O cristal cintilador é utilizado para raios X de alta energia (na faixa de 15 a 100 keV) devido a sua maior eficiência de detecção. O detector de estado sólido também é empregado em EDXRF, possui alta eficiência e é capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Os mais empregados são os detectores de silício ativado com lítio, Si(Li), e o de germânio.

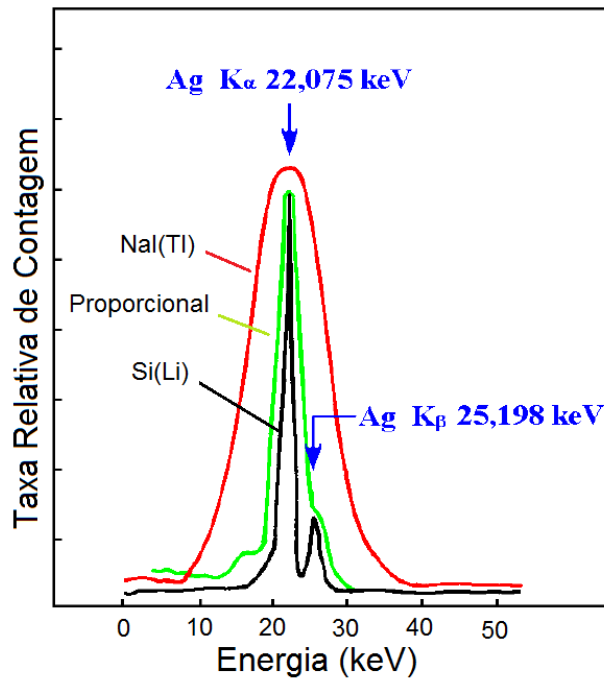


Fig. 2.6. Fluorescência de raios X: espectro característico para a prata obtido com três tipos de detectores diferentes [2].

As áreas sob os picos fornecem a quantidade total de fótons que foram detectados durante o tempo de medida. O número total de fótons sob um fotopico é proporcional à quantidade daquele elemento existente na amostra podendo ser expresso por micrograma do elemento químico, por grama de amostra ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

A equação que relaciona a intensidade de raios X característicos com a concentração do elemento em uma determinada amostra é dada por [11]:

$$I_i = C_i S_i A, \quad (2.5)$$

onde:

$I_i$  – intensidade do elemento  $i$  ( $n^\circ$  total de fótons dividido pelo tempo de medida), cps;

$C_i$  – concentração do elemento  $i$  na amostra,  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ;

$S_i$  – sensibilidade do sistema de medidas para o elemento  $i$ ,  $\text{cps.}(\mu\text{g.g}^{-1})^{-1}$ , depende de uma série de parâmetros físicos como  $\tau$  (coeficiente  $p/$  o efeito fotoelétrico),  $w$  (rendimento de fluorescência),  $f$  (intensidade de emissão  $p/$  uma determinada linha,  $K_\alpha$  por exemplo), eficiência do detector, entre outros.

$A$  – fator de absorção da matriz (adimensional), tanto para o feixe de excitação, quanto para o raio X característico.

De maneira simples, é possível descrever em três etapas o processo de análise por fluorescência de raios X:

1. excitação dos elementos da amostra;
2. dispersão dos raios X emitidos pelos elementos;
3. detecção dos raios X, que pode ser realizada por um detector de cintilação.

A próxima seção apresenta uma breve descrição sobre os detectores de cintilação, destacando o detector de Na(Tl) que é o tipo utilizado neste trabalho.

### **2.3. Detectores de Cintilação**

O processo físico que resulta em emissão de fótons por um átomo excitado é um rearranjo de elétrons nos níveis de energia disponíveis. Nas transições entre níveis, o excesso de energia é emitido na forma de fótons. Se o intervalo de tempo necessário às transições é da ordem de nano segundos, o processo é chamado de fluorescência.

É também possível que um elétron realize transição para um estado metaestável, e se mantenha nesse estado por um intervalo de tempo bem maior antes de decair com emissão de fóton. Nesse caso, a emissão é retardada: o intervalo entre absorção de energia pelo átomo e emissão do fóton pode levar desde alguns microsegundos até horas, dependendo do material. Este último processo é chamado de fosforescência.

As principais propriedades requeridas dos materiais cintiladores são [12]:

- converter a energia cinética das partículas em luz detectável com alta eficiência de cintilação;
- conversão linear: a luz gerada deve ser proporcional à energia da radiação incidente e sob uma faixa de energia extensa;
- o tempo de decaimento da luminescência deve ser curto de forma que pulsos rápidos possam ser gerados;
- possibilitar a construção em tamanhos praticáveis para um detector;
- ter índice de refração próximo ao do vidro ( $\sim 1,5$ ) para permitir acoplamento entre o cintilador e a válvula fotomultiplicadora.

Nenhum material apresenta todas estas qualidades sendo necessário avaliar as vantagens e desvantagens de cada material. No caso dos cintiladores inorgânicos há melhor emissão de luz e linearidade, mas são lentos na resposta. Os cintiladores

orgânicos são rápidos, mas emitem menos luz; são aplicados em espectroscopia beta e detecção de nêutrons rápidos (devido à presença de hidrogênio).

Um cintilador ideal deve converter a maior quantidade possível de energia da radiação incidente em luz fluorescente e minimizar as contribuições de fosforescência. O uso de cintiladores tornou-se comum pela diversidade de materiais que apresentam a propriedade de cintilação. Pode-se encontrar provavelmente um tipo de cintilador adequado a cada tipo de radiação.

Os cintiladores orgânicos se apresentam como cristais, líquidos e plásticos. O cristal mais comum é o antraceno ( $C_{14}H_{10}$ ), que se distingue por ter a mais alta eficiência de conversão (maior saída de luz por unidade de energia absorvida). Sua constante de decaimento é aproximadamente 30 ns. Outros cristais cintiladores conhecidos são  $C_{14}H_{12}$  e  $C_{10}H_8$ , cuja constante de tempo é da ordem de alguns nanossegundos [12].

Os cintiladores plásticos são soluções em um solvente sólido. Sua característica principal é o rápido tempo de resposta (constante de tempo de 2 a 3 ns). Soluções orgânicas líquidas vêm sendo muito empregadas para detectar radiação  $\beta$  em atividades de pesquisa. A amostra radioativa pode ser misturada ao cintilador líquido. A mistura homogênea apresenta duas grandes vantagens:

- uma vez que toda a amostra radioativa está completamente envolvida pelas moléculas cintiladoras, a eficiência geométrica do processo é próxima a 100%;
- a ausência de barreiras entre a fonte de radiação e a solução detectora cintiladora, reduz a perda de partículas  $\beta$ , uma vez que tais partículas têm curto alcance em meios líquidos podendo perder toda sua energia na solução.

Nos cristais inorgânicos o processo de cintilação está relacionado com a estrutura eletrônica do cristal. Os elétrons se dispõem em duas bandas: banda de valência, em que os elétrons estão ligados à rede cristalina, e banda de condução onde os elétrons estão livres para condução elétrica (Figura 2.7). Existe ainda a banda proibida, na qual elétrons não estão presentes em cristais puros. A absorção de energia leva elétrons da banda de valência à banda de condução, deixando uma vacância (buraco) na banda de valência. A volta de um elétron à banda de valência, preenchendo assim uma vacância, resulta em emissão de luz, mas o processo é pouco eficiente em um cristal puro. Além disso, a largura de banda típica tem energia muito elevada em relação à faixa de energia da luz visível.

Assim, para aumentar as chances de emissão de luz visível no processo de desexcitação, pequenas quantidades de impureza (material ativador) são adicionadas aos cristais, com estados de energia intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, modificando a estrutura cristalina do cristal puro. Dessa forma, são criados níveis adicionais de energia dentro na banda proibida para os quais os elétrons da banda de condução podem transitar ao se desexcitarem da banda de condução para a banda de valência. Como a energia desses níveis é menor do que a largura total da banda proibida aumenta-se a possibilidade de ocorrer uma transição com energia equivalente à energia da luz visível que é o processo básico de cintilação. Esses locais de desexcitação criados são chamados de centros de luminescência ou centros de recombinação. A estrutura destes centros dentro da rede cristalina determina o espectro de emissão do cintilador [12].

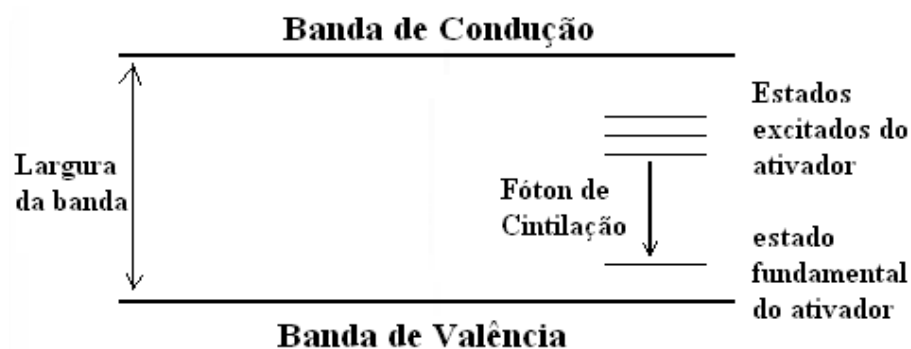


Fig. 2.7. Bandas eletrônicas de valência e de condução (adaptado de [12]).

Para uma ampla categoria de materiais a medida da eficiência do processo de cintilação é feito a partir de um cálculo de energia simples. Considera-se, em média, cerca de três vezes a energia da largura total da banda para a criação de um par elétron-buraco. No cristal de iodeto de sódio, cerca de 20 eV de energia são necessários na criação de um par, ou seja, para cada 1,0 MeV de energia depositada no cintilador, cerca de  $5,0 \times 10^4$  pares elétron-buraco são criados. Experimentos têm mostrado que a eficiência de cintilação absoluta do iodeto de sódio ativado com tálio é de cerca de 12%.

### 2.3.1. Principais Tipos de Cintiladores

O cristal cintilador mais utilizado é o NaI(Tl): iodeto de sódio ativado com tálio. Ele foi descoberto em 1948, quando Robert Hofstadter demonstrou pela primeira vez que o cristal de iodeto de sódio acrescido de traços de tálio em sua composição cristalina produzia uma excepcional cintilação em comparação com os materiais orgânicos analisados até então [12].

O CsI(Tl), o CsI(Na) e o LiI(Eu) são exemplos de cristais cintiladores inorgânicos, onde o tempo de resposta é da ordem de 500 ns, sendo portanto considerados 'lentos' em relação aos orgânicos. Além disso, são higroscópicos (absorvem água), o que torna delicada sua manipulação.

Outros exemplos são o Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (germanato de bismuto, ou BGO) e BaF<sub>2</sub> (fluoreto de bário) que são mais eficientes para detecção de raios gama e não são higroscópicos. Porém, a eficiência de conversão de energia em luz e a resolução são inferiores às do NaI(Tl) [12].

### 2.3.2. Acoplamento Cristal-Válvula Fotomultiplicadora

Nos sistemas convencionais, cristal e VFM são unidos formando um módulo único como detector. A Figura 2.8 mostra esquematicamente o cristal cintilador acoplado à válvula fotomultiplicadora a qual é um tubo selado a vácuo com um fotocatodo em uma das extremidades, adjacente ao cristal. O fotocatodo é uma superfície de vidro fotossensível que fica acoplado ao sistema fotomultiplicador; geralmente é um composto de césio e antimônio (Cs-Sb).

A luz que incide no fotocatodo provoca emissão de elétrons de baixa energia, referidos como fotoelétrons (efeito fotoelétrico). Os fotoelétrons são acelerados por campos elétricos da ordem de centenas de volts e se chocam com uma sequência de dinodos. Os dinodos são eletrodos de metal que multiplicam a emissão de elétrons, pois cada elétron que se choca com um dinodo, libera novos elétrons formando um feixe cada vez maior em direção ao anodo no terminal do tubo.

O fator de multiplicação,  $M$ , de um dinodo é dado por

$$M = \delta g, \quad (2.6)$$



onde  $\delta$  é o número médio de elétrons emitidos por elétron incidente e  $g$  representa a probabilidade de captura de elétrons pelo próximo dinodo [13]. O parâmetro  $g$  depende fortemente da geometria do dinodo e também do potencial entre os estágios ( $V$ ). Para  $n$  dinodos, com igual potencial entre os estágios, o ganho total  $G$  do tubo torna-se

$$G = M^n = (\delta g)^n. \quad (2.7)$$

No final do percurso uma corrente elétrica que é proporcional à quantidade de luz incidente e por sua vez proporcional à energia da radiação incidente, é conduzida para um circuito elétrico amplificador que irá tratar a informação contida nesse processo, ou seja, a identificação das energias incidentes. A utilização de vários estágios de dinodos (em geral de 10 a 12) permite obter ganhos da ordem de  $10^7$  a  $10^{10}$  [12].

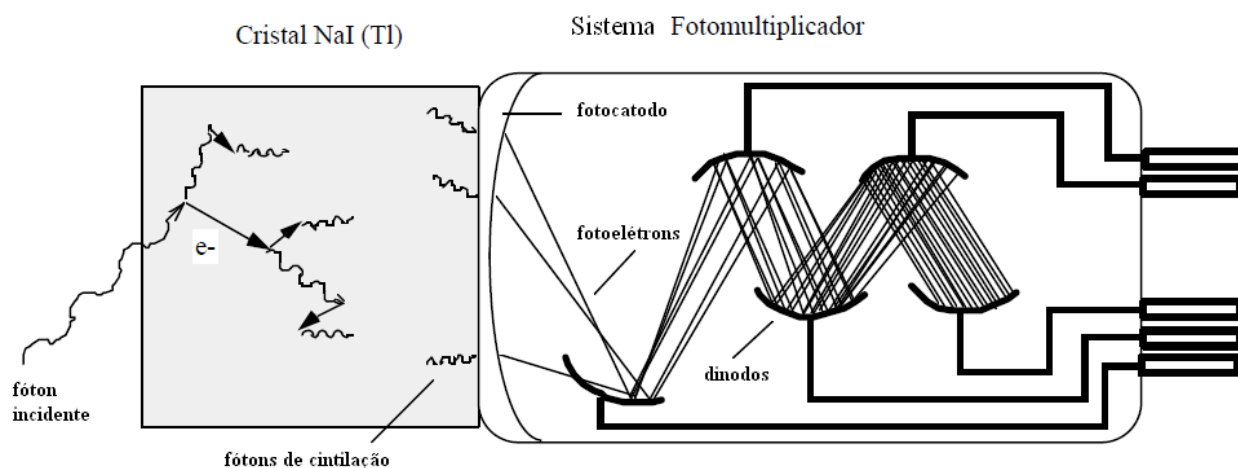


Fig. 2.8. Cristal cintilador acoplado à válvula fotomultiplicadora.

## 2.4. Espectrômetros Portáteis Aplicados à Fluorescência de Raios X (PXRF)

A instrumentação utilizada na espectrometria de fluorescência de raios X envolve espectrômetros de laboratório ou espectrômetros portáteis. A vantagem do espectrômetro portátil é poder ser usado *in situ*, permitindo movimentos de aproximação adequados ao objeto a analisar garantindo, portanto a integridade da amostra. No entanto, sua simplicidade construtiva reduz a qualidade das medidas finais, principalmente as quantitativas, devido à diferença de sensibilidade em relação aos equipamentos fixos [14]. O dispositivo de SR em desenvolvimento poderá também ser

utilizado em equipamentos portáteis, e sua versatilidade é tal que pode substituir o sistema convencional na maioria das montagens normalmente conhecidas. Segue um breve comentário sobre alguns dispositivos de PXRF e suas aplicações em diversas áreas de investigação.

A técnica PXRF tem se desenvolvido rapidamente nos últimos anos, devido principalmente aos avanços das técnicas de miniaturização e da tecnologia dos semicondutores. Assim como a técnica de XRF convencional, a PXRF consiste de uma fonte (meio) para excitação, posicionador da amostra, detector e analisador de sinais [15].

Atualmente, os espectrômetros portáteis comerciais, como aquele mostrado na Figura 2.9 [36] para análise de vários tipos de elementos, tanto em campo quanto em laboratório, alcançaram tamanhos bastante reduzidos.

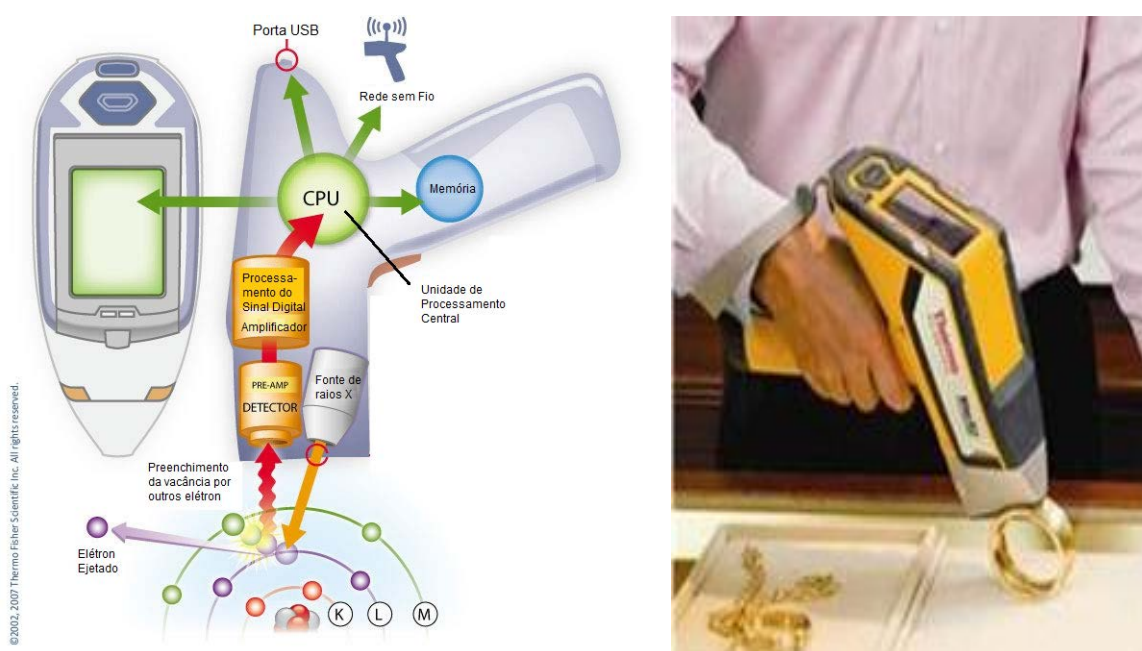


Fig. 2.9. Esquema interno de um espectrômetro portátil e exemplo de uso na análise de materiais de forma prática (marca: *Thermo Scientific Niton XRF Analyzer*) [36].

Neiva [16] projetou e montou um espectrômetro semiportátil de fluorescência de raios X voltado à análise química de peças do patrimônio arqueológico, etnológico, arquitetônico e artístico nacional, e sua utilização na caracterização *in situ* de ligas e produtos de corrosão de peças metálicas. O espectrômetro consiste de um tubo de raios X, um detector de raios X tipo *Si-drift* e um analisador multicanal portátil. A montagem do espectrômetro exigiu a construção de um suporte leve e resistente. As análises

quantitativas foram realizadas com auxílio do programa *AXIL-QXAS* [37] com dados obtidos a partir de amostras-padrão.

Ana Guilherme [17] usou um espectrômetro portátil, de dimensões e peso reduzidos para fazer um estudo comparativo entre várias geometrias dos componentes que otimizassem as condições de análise. O espectrômetro consiste em uma fonte de raios X de baixa potência (25 kV e 50  $\mu$ A) e detector de Si(Li) arrefecido termo-eletricamente. O sistema de aquisição de dados é composto de um analisador multicanal de dimensões reduzidas, conectado a um computador para adquirir os espectros.

Calza e colaboradores [18] construíram um sistema portátil para EDXRF para realizar análises em obras de arte e objetos de valor arqueológico. O sistema utiliza um tubo de raios X *TF3005*, com anodo de tungstênio (W), da Oxford e um detector *Si-PIN XR-100CR* da *Amptec* [39] com tensão de 25 kV, corrente de 100  $\mu$ A e 2 mm de colimação no feixe.

Buzanich e outros [19] elaboraram um micro espectrômetro portátil XRF utilizando policapillares ópticos em câmaras de vácuo para análise de elementos químicos presentes em obras de arte do museu *Kunsthistorisches* em Viena, na Áustria. Para detectar também a radiação X da fluorescência de elementos de baixo Z, tais como sódio, magnésio, alumínio, silício, fósforo e enxofre, uma câmara a vácuo foi projetada e construída. O aspecto geral do espectrômetro e detalhes da câmara a vácuo usados na montagem podem ser vistos na Figura 2.10, à esquerda e à direita, respectivamente.

Pappalardo e outros [20] desenvolveram um espectrômetro portátil utilizando simultaneamente as técnicas PIXE (ionização causada por interação coulombiana) e XRF para análise de cerâmicas pré-históricas.

Gazley e outros [21] utilizaram um dispositivo portátil de XRF para estudo de magma vulcânico. O equipamento para XRF é um *Innov-X Omega pXRF* [38] com um tubo de raio X de (10 a 40) kV e (10 a 50)  $\mu$ A. Apesar de ser prático e portátil, este dispositivo não é capaz de detectar elementos com número atômico menor que 15 (incluindo magnésio, alumínio ou silício).

Ardid e colaboradores [22] montaram dois espectrômetros sendo um EDXRF convencional e outro TXRF para estudo comparativo de desempenho em análises arqueológicas; os resultados foram comparados com outro EDXRF composto de tubo de raios X modelo *284 MOXTEC* e um detector *Si-Pin XR-100CR* da *AMPTEK* [39].

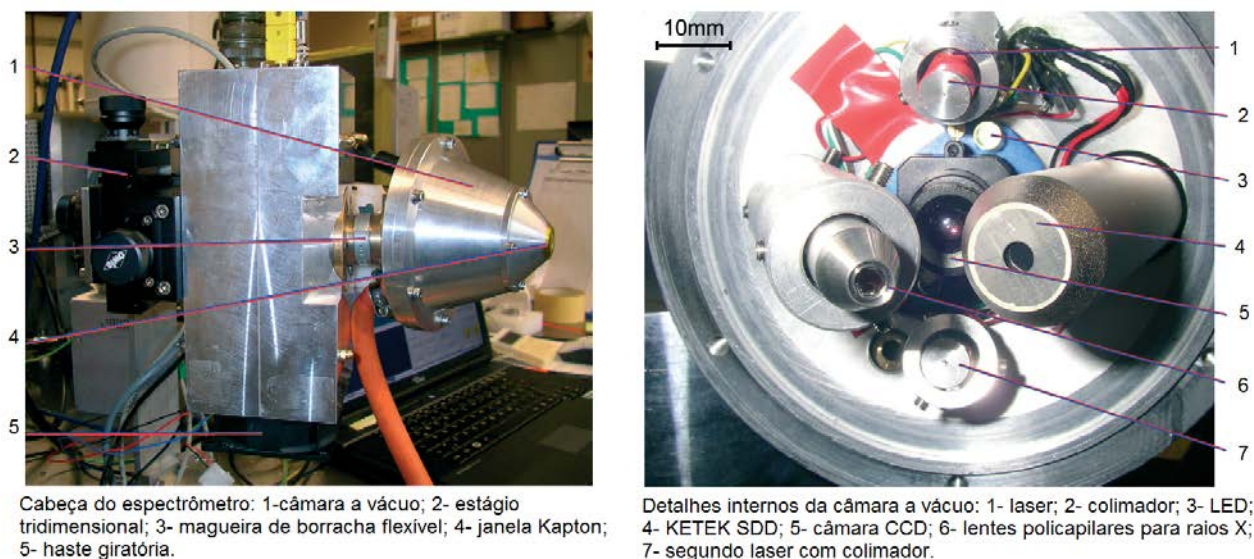


Fig. 2.10. Aspecto geral do espectrômetro (esquerda) e detalhes da câmara a vácuo (direita) usados para análise *in situ* [19].

Melquiades e colaboradores [23] utilizaram um sistema portátil de EDXRF composto de um detector de *Si-Pin* da *AMPTTEK* e um tubo de raios X com anodo de prata (Ag), da *MORTEK Inc.* operando a 28 kV e 20 mA. O sistema (Figura 2.11) foi utilizado com sucesso na detecção de traços de materiais pesados em amostras de água no lago Igapó, em Londrina, mostrando que em um tempo de 4 horas de trabalho em campo foi possível preparar, medir e analisar 14 amostras apresentando as concentrações de metais incluindo análise da contaminação por chumbo.



Fig. 2.11. Sistema portátil EDXRF [23].

Caldas [24] montou um dispositivo com fibra óptica para emissão de fluorescência com fotodiodos emissores (fonte) e receptores (detector). O sinal, após atravessar a fibra óptica, é recebido por um transdutor fotodiodo e, em seguida, é demodulado em um processador eletrônico. O diagrama esquemático é mostrado na Figura 2.12. O sensor baseia-se na técnica de fluorimetria de fase usando como indicador fluorescente o composto de rutênio bipiridina Ru(bpy), uma molécula complexa formada por nitrogênio, carbono e rutênio.

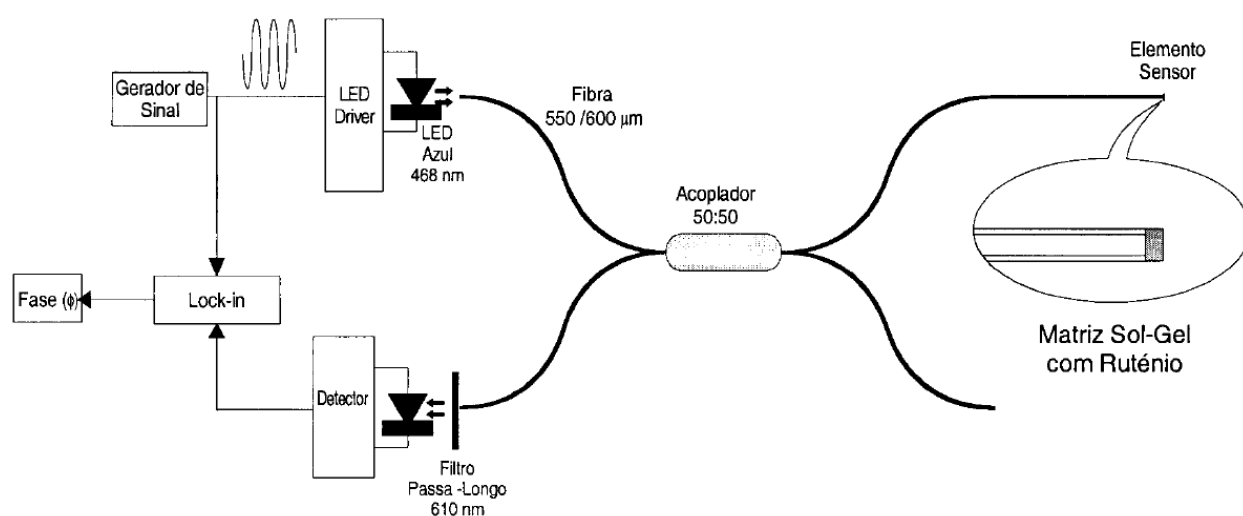


Fig. 2.12. Esquema da montagem do sensor utilizando fotodiodos e fibra óptica [24].

O complexo fotoexcitável Ru(bpy) está entre os mais intensamente estudados nas últimas décadas, pois apresenta características bastante vantajosas como o relativamente longo tempo em que permanece no estado excitado, além da alta estabilidade térmica e facilidade de manipulação [40]. A técnica de fluorimetria de fase permite determinar o tempo de vida do indicador (característica intrínseca) através do desvio de fase entre sinais modulados correspondentes ao sinal de excitação e ao sinal de emissão do indicador. Ao modular o sinal de excitação senoidalmente, o sinal de fluorescência também será modulado, mas com atrasado gerando uma diferença de fase entre os dois sinais. A relação entre o tempo de vida,  $\tau$ , e a diferença de fase,  $\Phi$ , (ver Figura 2.13) para um simples decaimento exponencial será dado por

$$\tau = \tan \Phi / (2\pi f), \quad (2.8)$$

onde  $f$  é a frequência de modulação [41]. A presença de oxigênio altera este tempo de vida, alterando assim a diferença de fase entre a excitação e a emissão permitindo a determinação da concentração de oxigênio na amostra.

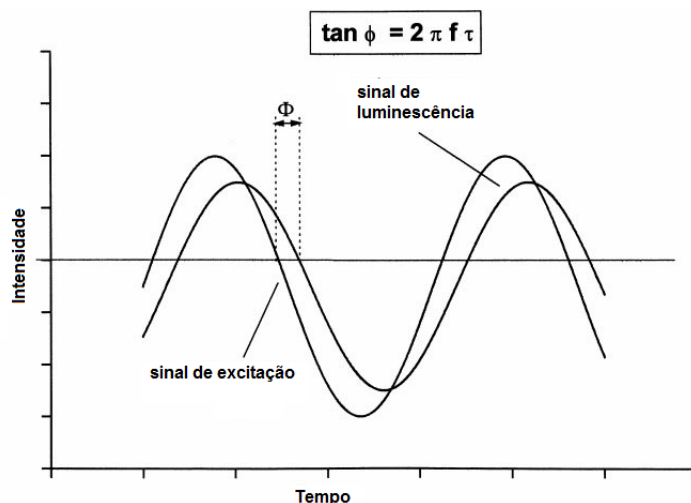


Fig. 2.13. Princípio da técnica de fluorimetria de fase (adaptado de [41]).

A extremidade da fibra óptica é inserida dentro da câmara de NMR (Ressonância Magnética Nuclear) para efetuar a medida de concentração de oxigênio [24]. A técnica de NMR permite obter informações sobre a estrutura de uma determinada substância através da identificação e localização dos átomos dentro das moléculas. Através dela é possível obter imagens através da combinação de campos magnéticos elevados e ondas rádio, além de ser muito usada na medicina para detecção de anomalias incapazes de serem identificadas através de TAC (Tomografia Axial Computadorizada). Na montagem de Caldas [24], a fonte óptica usada para excitação é o LED azul *NBS500* (*Nichia*) em que o pico central do espectro, para uma corrente de funcionamento de 20 mA, ocorre aos 468 nm. Como o Ru(bpy) tem o máximo de absorção perto dos 460 nm este LED é uma fonte de excitação ideal.

É possível observar nas citações anteriores e em diversas outras referências não citadas aqui que os dispositivos portáteis têm suas peculiaridades, mas ora utilizando equipamentos industrializados ou com geometrias apropriadas e diferenciadas, todos muito semelhantes. Da mesma forma, a Sonda Remota (descrita em detalhes no Capítulo 3) desenvolvida neste trabalho de tese é bastante particular e caracteriza uma inovação que, quando aprimorada, adaptar-se-á em diversos espectrômetros utilizando a técnica XRF e detectores de fluorescência (luminescentes).

## 2.5. Utilização de Fontes Radioativas em EDXRF

Na técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) pode-se utilizar para a irradiação das amostras um tubo de raios X portátil de baixa potência ou fontes radioativas. A EDXRF tem a vantagem de ser não destrutiva, e nem necessitar de preparação prévia da amostra e conseqüentemente, a determinação de modo simultâneo, de vários elementos químicos.

Várias fontes radioativas podem ser usadas. A Tabela 2.1 apresenta algumas fontes seladas mais utilizadas principalmente para instrumentação portátil. Elas têm a vantagem de serem compactas e a desvantagem de emitirem baixo fluxo de radiação [15].

Tabela 2.1. Fontes radioativas seladas para instrumentação EDXRF portátil [15].

Fonte	Meia-Vida	Modo de Decaimento	Elementos que podem ser efetivamente excitados
<sup>55</sup> Fe	2,7 anos	Captura Eletrônica	Na – Ti
<sup>109</sup> Cd	453 dias	Captura Eletrônica	Ca – Mo
<sup>241</sup> Am	432,7 anos	Alfa	Fe – Gd
<sup>238</sup> Pu	86,4 anos	Alfa	Ca – As

Um experimento de fluorescência utilizando fonte radioativa de <sup>57</sup>Co foi utilizado por Bennal e colaboradores [25] para demonstrar o fenômeno de forma prática e simples a estudantes em um laboratório. O dispositivo experimental é mostrado na Figura 2.14 e consiste de uma fonte radioativa de <sup>57</sup>Co com atividade de 10<sup>5</sup> Bq, um objeto alvo laminado, e um detector de NaI(Tl) acoplado ao restante do sistema. A radiação gama proveniente da fonte radioativa interage com os átomos da amostra e provoca a emissão de raios X característicos do material dessa amostra que são detectados pelo cristal NaI(Tl).

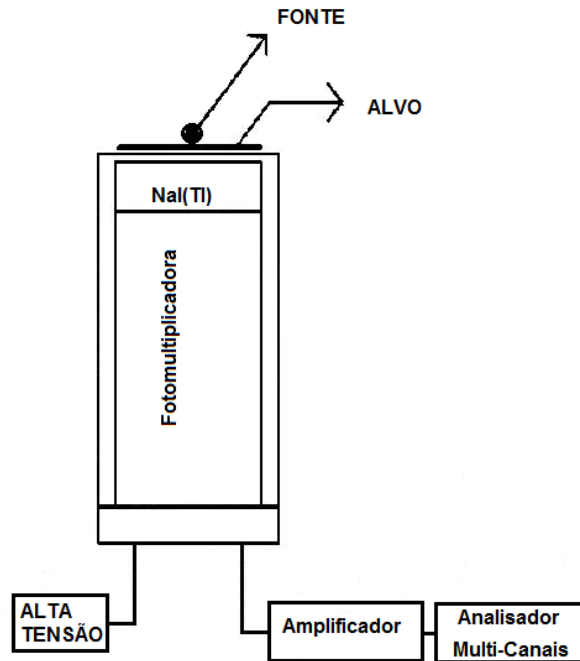


Fig. 2.14. Aparato experimental para medidas de fluorescência de raios X mostrando a fonte radioativa, o alvo, a fotomultiplicadora, o cristal NaI(Tl), e o sistema eletrônico associado (adaptado de [25]).

Os alvos foram selecionados considerando dois critérios: primeiro, a partir de uma fonte radioativa que emitisse raios gama com energias maiores que 15 keV para facilitar as análises. Dessa forma, alvos com energia de ligação da camada K maior do que 15 keV foram escolhidos. Este critério obriga a seleção de alvos com número atômico maior que 40.

O segundo critério está relacionado à otimização da determinação do número de fótons incidentes no alvo e do número de raios X da fluorescência K gerados no mesmo. Para otimizar as medidas, o alvo deveria satisfazer a condição  $0,75 \leq \beta \leq 0,95$ , sendo  $\beta$  o fator de auto-atenuação dado por:

$$\beta = \frac{1 - e^{-(\mu_i + \mu_e)t}}{(\mu_i + \mu_e)t}, \quad (2.9)$$

onde  $\mu_i$  e  $\mu_e$  são os coeficientes de atenuação mássica dos raios gama incidentes e dos fótons de raios X emitidos, respectivamente [25]. Tem-se verificado que este critério



funciona bem. No experimento apresentado por Bernal e colaboradores [25], foram selecionados alvos de prata ( $Z = 47$ ), cádmio ( $Z = 48$ ), índio ( $Z = 49$ ) e estanho ( $Z = 50$ ).

O fator de rendimento da camada K,  $w_k$ , é um parâmetro importante em estudos de XRF [25] e é definido como o número de raios X da camada K emitidos pelo alvo, em todas as direções por vacância na camada K e é dado por

$$w_k = I_k/n_k = I_k/(I_0 n_a \tau_k) , \quad (2.10)$$

onde  $I_k$  é o número de raios X produzidos no alvo e  $n_k$  é o número de vacâncias criadas no alvo,  $I_0$  é o número de fótons incidentes no alvo,  $\tau_k$  é a seção de choque para efeito fotoelétrico na camada K do elemento do alvo para a energia do raio X incidente, e  $n_a$  é o número de átomos no alvo por  $\text{cm}^2$ .

A seção de choque de produção de raios X da camada K,  $\sigma_k$ , é outro parâmetro útil em XRF [25] e é a medida da probabilidade de emissão de raios X da camada por fóton incidente e por unidade de área do átomo-alvo.

$$\sigma_k = I_k/(I_0 n_a) = (\tau_k I_k)/(I_0 n_a \tau_k) = (\tau_k w_k) \quad (2.11)$$

O parâmetro  $\sigma_k$  é normalmente expresso em  $\text{cm}^2/\text{átomo}$  ou  $\text{b}/\text{átomo}$ , onde um barn (b) equivale a  $10^{-24} \text{ cm}^2$ . A Tabela 2.2 apresenta os resultados experimentais de  $\sigma_k$  obtidos pelo trabalho de Bernal e colaboradores [25] comparados com os cálculos teóricos. Como pode ser observado, os dados experimentais encontrados ficaram muito próximos dos dados teóricos.

Tabela 2.2. Comparação entre as seções de choque para produção de raios X calculadas e experimentais.

<b>Alvo</b>	<b>Z</b>	<b>Valores experimentais [25]</b> <b><math>\sigma_k</math> (b/átomo)</b>	<b>Valores teóricos</b> <b><math>\sigma_k</math> (b/átomo)</b>
Prata	47	88±3	88,35
Cádmio	48	99±3	97,29
Índio	49	109±3	106,73
Estanho	50	118±3	116,89

Baydas e colaboradores [26] analisaram a fluorescência da camada K de vários elementos utilizando uma fonte de  $^{241}\text{Am}$ . As amostras dos materiais foram preparadas na forma de pó e fixadas com fita adesiva (Figura 2.15). Utilizou-se o método de excitação secundária. A fonte pontual de  $^{241}\text{Am}$  ( $3,7 \times 10^9$  Bq) excita elétrons da camada K do excitador secundário liberando raios X. A fonte de excitação secundária é o metal germânio (99,99% de pureza). O detector de Si(Li) com resolução de 160 eV a 5,9 keV e um analisador de altura de pulso *ND66B* foram utilizados para obter os pulsos  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  das amostras. Para investigar quantos fótons do efeito compton contribuem para a excitação da amostra, uma amostra secundária de referência tendo as mesmas propriedades da amostra principal foi usada nas mesmas condições de medida.

Neste trabalho, foram medidos os fatores de rendimento da camada K,  $w_k$ , e comparados com outros resultados experimentais. O erro global na determinação experimental de  $w_k$  foi relativamente baixo (de 2,5 a 3 %) e foi devido principalmente a estatística de contagem, determinação do background, entre outros fatores.

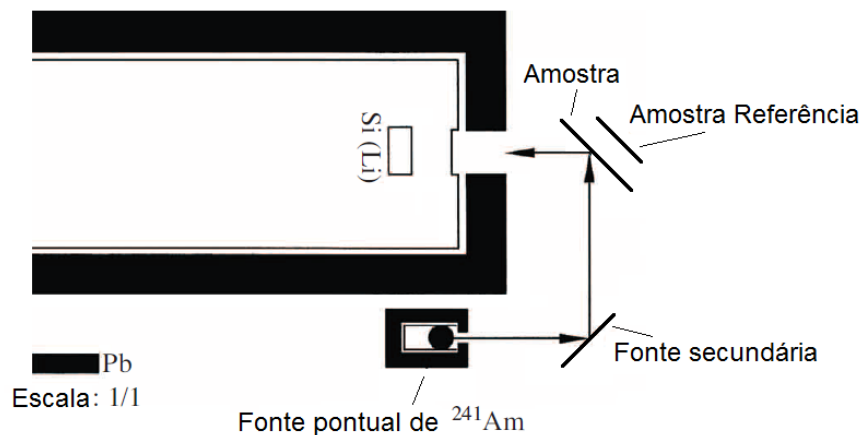


Fig. 2.15. Esquema experimental de medida de fluorescência com fonte de amerício (adaptado de [26]).

Dogan e colaboradores [35] investigaram a influência dos efeitos químicos nas seções de choque  $\sigma_{K\alpha,\beta}$  e as razões de intensidades de energias  $K_\alpha/K_\beta$  dos elementos cobre, níquel, cobalto e zinco em compostos de ftalocianina. As contagens foram realizadas com um detector do tipo *Ultra-LEGe* com resolução de 150 eV a 5,9 keV. Um esquema do aparato experimental pode ser visto na Figura 2.16 (lado esquerdo), bem

como um dos espectros obtidos com os picos  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do Ni na amostra do complexo  $C_{84}H_{56}N_8O_4-Ni$  apresentado à direita da Figura 2.16.

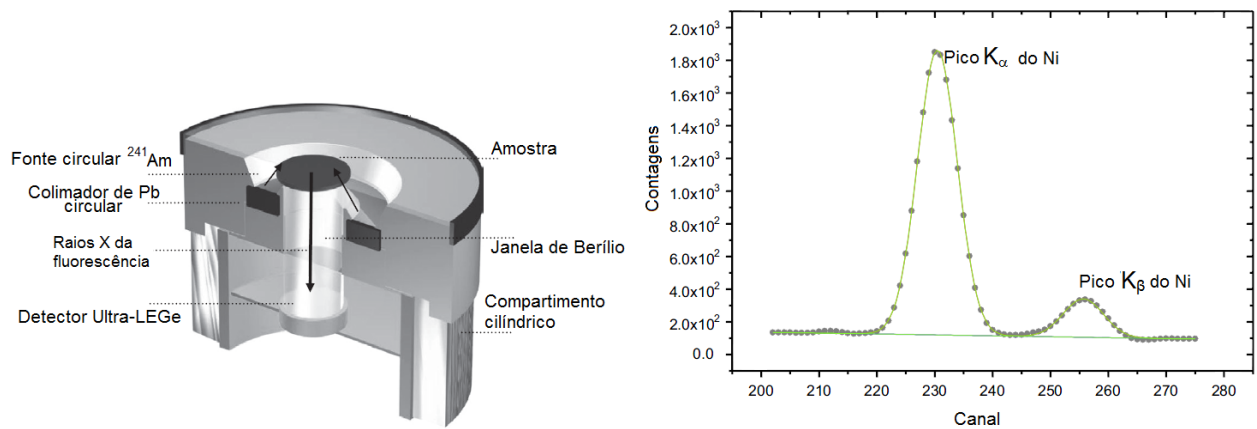


Fig. 2.16. Geometria do aparato experimental (esquerda) e espectro típico de fluorescência do complexo  $C_{84}H_{56}N_8O_4-Ni$  (direita). Adaptado de [35].

## 2.6. Fibras Ópticas (FO)

Em 1841, Daniel Colladon, professor na Universidade de Genebra, demonstrou o princípio de guiamento da luz através de uma experiência muito simples, utilizando um recipiente furado com água, um balde e uma fonte de luz, conforme ilustrado na Figura 2.17. Colladon observou o feixe de água saindo iluminado através do furo do recipiente, sendo este o primeiro relato da transmissão de luz guiada. Entre os anos de 1952 e 1955, os pesquisadores Narinder Singh Kapany e Harold H. Hopkins, utilizando os dados de investigações realizadas até então por diversos estudiosos, fizeram várias experiências que os levaram à invenção da fibra óptica [31].

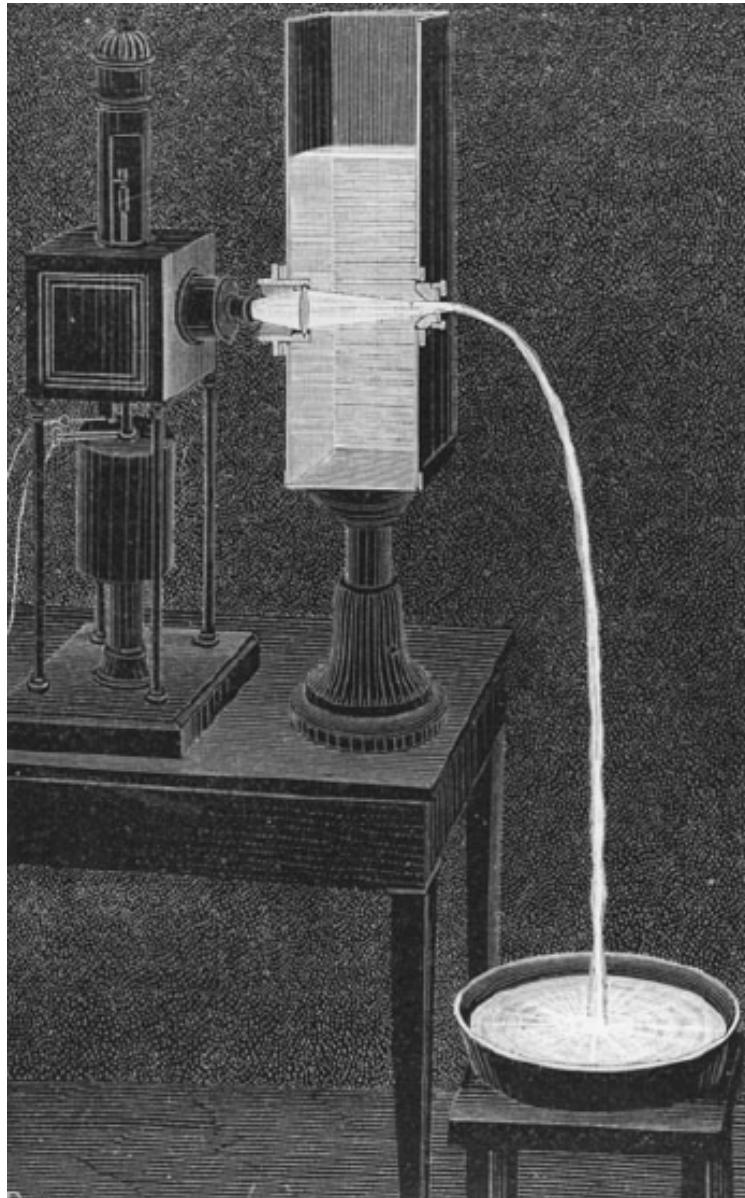


Fig. 2.17. Experimento para verificação de transmissão da luz realizado em 1841 por Daniel Colladon [31].

### 2.6.1. Características Gerais das Fibras Ópticas

A fibra óptica é uma tecnologia que utiliza um filamento de vidro transparente e com alto grau de pureza como meio físico. Seu diâmetro é da ordem de  $\mu\text{m}$ , tão fino quanto um fio de cabelo humano. Em relação aos cabos metálicos, os cabos de fibras ópticas apresentam duas vantagens: são totalmente imunes a interferências eletromagnéticas o que significa que os dados não serão corrompidos durante a transmissão; e não conduzem corrente elétrica, logo não haverá problemas como de diferença de potencial elétrico ou com raios [32].

Até então, as FOs são utilizadas principalmente na transmissão de sinais tais como: o sistema telefônico, videoconferência, redes locais, redes de comunicação com serviços de faixa larga e capacidade de transmissão cada vez mais elevadas (até 40 Gbs<sup>-1</sup> em cada canal). O campo para a utilização da transmissão de radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda cada vez menores já vem sendo explorado, e atualmente abrange a região do Ultra Violeta, com aplicações industriais e médicas. A utilização da FO na espectrometria de fluorescência de raios X é apenas o início para a transmissão da luminescência do cristal NaI(Tl). A transmissão de comprimentos de onda cada vez menores terá vasta aplicação em biologia, física, geologia, indústrias em geral, medicina, química, entre outros, ou seja, um incentivo às pesquisas científicas e tecnológicas.

Os cabos de fibras ópticas tornaram possível o desenvolvimento de um conjunto de sondas espectroscópicas para análise *in situ* [28]. Além dos testes não destrutivos, a fibra óptica pode ser aplicada para a monitoração ambiental como, por exemplo, em instalações de armazenagem. Pode também ser utilizada para a investigação de segurança como, por exemplo, o transporte ilegal de materiais radioativos. Na radioterapia, tem sido utilizada para monitorar e verificar a dose no paciente durante o tratamento [29, 30]. A utilização da fibra óptica, conforme proposta neste sistema com detector de NaI(Tl) não foi encontrada na literatura e, portanto, esta seria a primeira vez em que um cabo de fibra óptica é utilizado no sistema detector deste tipo.

O princípio fundamental que rege o funcionamento das fibras ópticas é o fenômeno físico da reflexão total da luz. O fenômeno ocorre quando a luz atravessa dois meios com diferentes índices de refração, e o ângulo de incidência deve ser igual ou maior do que o ângulo limite (também chamado ângulo de Brewster). Em 1621, o físico Holandês Willebrord Snell equacionou a relação entre os ângulos dos raios da luz quando atravessam dois meios transparentes diferentes, conforme ilustrado na Figura 2.18:

$$n_1 \text{ sen } (\theta_i) = n_2 \text{ sen}(\theta_R) \quad (2.12)$$

onde:

$n_1$  é o índice de refração do meio 1,

$n_2$  é o índice de refração do meio 2,

$\theta_i$  é o ângulo de incidência e

$\theta_R$  é o ângulo de refração.

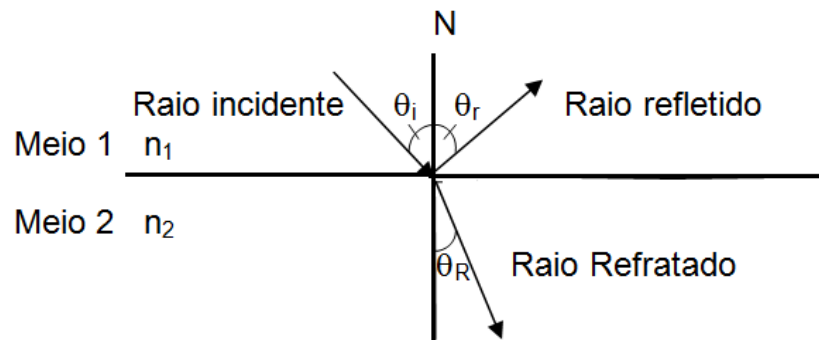


Fig. 2.18. Refração da luz (elaboração própria).

As fibras ópticas são compostas por material transparente e revestidas conforme apresentado, por exemplo, na Figura 2.19. O material do núcleo pode ser fio de vidro especial ou polímero. O revestimento (casca) em torno do núcleo é um material com índice de refração menor e a diferença entre os índices de refração do revestimento e do núcleo possibilitam a reflexão total e consequente manutenção do feixe luminoso no interior da fibra.

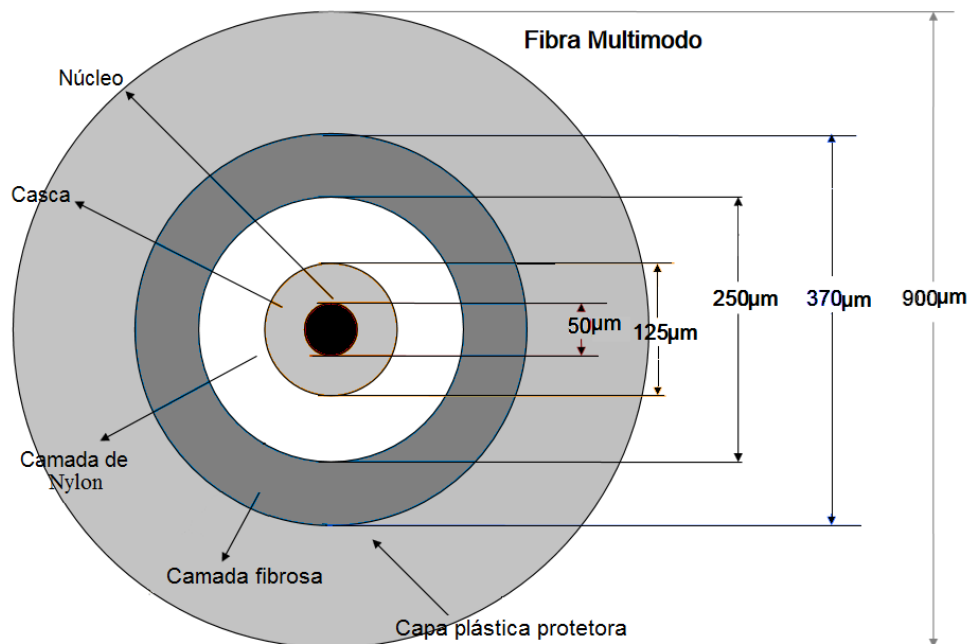


Fig. 2.19. Estrutura interna e dimensões típicas de uma fibra óptica. Adaptado de [45].

As fibras ópticas podem ser classificadas como multimodo ou monomodo, definindo a forma como a luz se propaga no interior do núcleo. As fibras multimodo possuem o diâmetro do núcleo maior do que as fibras monomodo, de modo que a luz tenha vários modos de propagação, ou seja, a luz percorre o interior da fibra óptica por diversos caminhos. Esse tipo de fibra é utilizado normalmente em curtas distâncias e oferece uma largura de banda inferior a fibra monomodo. As fibras monomodo são adequadas para aplicações que envolvam grandes distâncias, embora requeiram conectores de maior precisão e dispositivos de alto custo. Nas fibras monomodo, a luz possui apenas um modo de propagação, ou seja, a luz percorre o interior do núcleo por apenas um caminho. Esse tipo de fibra é utilizado para atingir maiores distâncias e oferece uma largura de banda superior a fibra multimodo por ter menor dispersão do sinal. Diagramas esquemáticos das fibras multimodo e monomodo são mostrados na Figura 2.20, à esquerda e à direita, respectivamente.

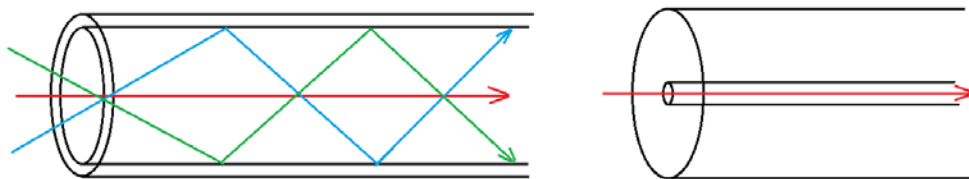


Fig. 2.20. Propagação da luz na fibra multimodo (esquerda) e monomodo (direita)  
[elaboração própria].

### 2.6.2. Atenuação da Luz em FOs

A atenuação ou perda na transmissão pode ser definida como a diminuição da intensidade de energia de um sinal ao se propagar através de um meio. Considerando  $P_e$  e  $P_s$  como as potências do sinal de entrada e saída, respectivamente, que se propaga ao longo de uma fibra de comprimento  $L$ , é possível escrever a relação

$$P_s = P_e \exp(-\alpha L) , \quad (2.13)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de atenuação do sinal [48]. Geralmente,  $\alpha$  é expresso em unidades de dB/km, expresso como

$$\alpha(\text{dB/km}) = -(10/L)\log_{10}(P_s/P_e) \cong 4,343 \alpha \quad (2.14)$$

Basicamente, são identificados três mecanismos segundo os quais é possível haver atenuação da luz durante sua transmissão em uma FO: absorção, espalhamento linear e espalhamento não linear [47].

O mecanismo de absorção está relacionado à dissipação de parte da energia luminosa em forma de calor e se deve principalmente à presença de íons metálicos como o cromo, o ferro, o cobre, o manganês e o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na fibra [47]. Dessa forma, quanto mais puro for o dielétrico (vidro), menor será o efeito de absorção do sinal luminoso.

No processo de absorção do ultravioleta, íons de oxigênio são responsáveis pela atenuação do sinal a qual cresce exponencialmente na direção do ultravioleta. Na absorção do infravermelho, a vibração e rotação dos átomos do vidro em torno de sua posição de equilíbrio são responsáveis pela absorção a qual aumenta exponencialmente em direção ao infravermelho [47].

No mecanismo de espalhamento linear, parte da potência transmitida por um modo de onda guiado na fibra é transferida para um modo não guiado, com mesma frequência, que é fortemente atenuado na casca da fibra. Por outro lado, o espalhamento não linear ocorre quando a intensidade dos campos elétricos e/ou magnéticos na fibra é muito alta [48]. Como no caso do espalhamento linear, o espalhamento não linear corresponde a uma transferência de potência entre modos guiados e não guiados, mas com alterações na frequência.

Entre os vários tipos de espalhamentos, o mais significativo é o espalhamento Rayleigh. Este é devido à presença de heterogeneidades microscópicas de dimensões menores do que o comprimento de onda, como flutuações de composição, flutuações térmicas, separação de fase, pressão e pequenas bolhas. A seção de choque de espalhamento por atenuação Rayleigh,  $\alpha_R$ , é proporcional a  $\lambda^{-4}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do sinal, e pode ser escrita como

$$\alpha_R = C/\lambda^4, \quad (2.15)$$

onde  $C$  se encontra na faixa de 0,7 a 0,9 (dB/km) $\mu\text{m}^4$  dependendo dos constituintes do núcleo da fibra [48]. Estes valores de  $C$  correspondem a  $\alpha_R = 0,12$  a 0,16 dB/km a



1,55  $\mu\text{m}$ , indicando que a perda na fibra para este comprimento de onda é dominada pelo efeito Rayleigh, como pode ser visto na Figura 2.21.

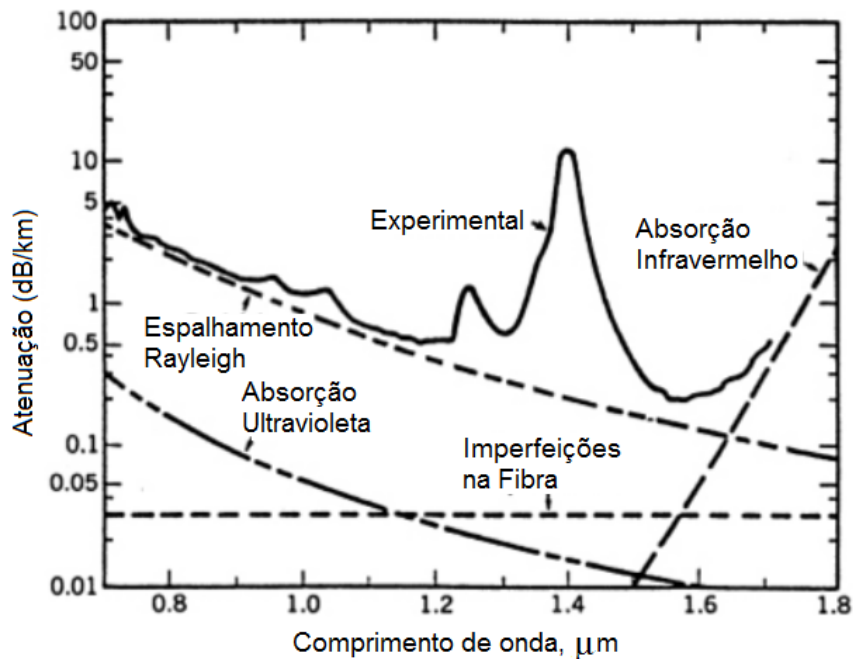


Fig. 2.21. Espectro típico de atenuação de sinal para uma fibra monomodo (adaptado de [48]).

Outro fator que pode ocasionar perdas na intensidade do sinal transmitido em uma FO é referente às deformações mecânicas da fibra. As mais significativas são as macrocurvaturas e microcurvaturas, as quais ocorrem ao longo do eixo da fibra devido à aplicação de esforços sobre a mesma, durante as fases de cabeamento e instalação do cabo óptico. Quando a luz na fibra óptica encontra curvas, sejam elas macroscópicas (curva de uma fibra numa quina, por exemplo) ou microscópicas (pequenas ondulações na interface entre a casca e o núcleo), alguns raios de luz podem formar um ângulo inferior ao ângulo crítico e saírem da fibra, causando perda de potência [47].

### 2.6.3. Abertura Numérica da FO

Define-se Abertura Numérica (AN), como sendo o seno do maior ângulo formado entre um eixo imaginário localizado no centro da FO e um raio de luz incidente, de tal forma que ao refratar, ocorra a primeira reflexão total necessária para a luz se propagar ao longo da fibra [32], conforme mostrado na Figura 2.22.

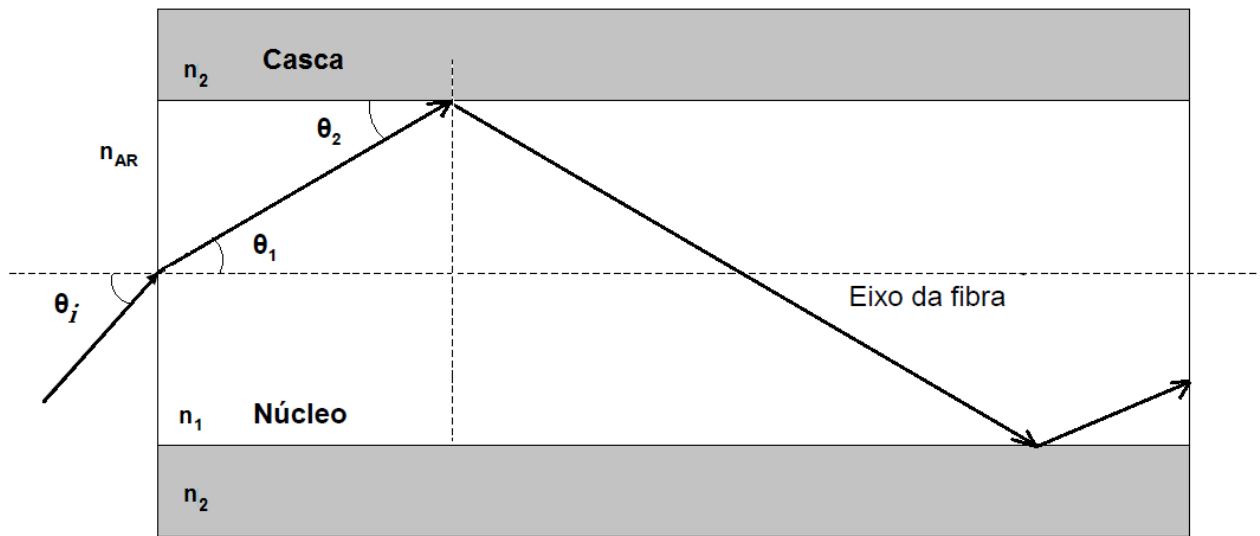


Fig. 2.22. Abertura Numérica da fibra óptica [elaboração própria].

Pode-se determinar a Abertura Numérica de uma FO pela equação:

$$AN = \text{sen} (\theta_{i\text{max}}) = [(n_1)^2 - (n_2)^2]^{1/2} , \text{ onde } ( n_1 > n_2 ) \quad (2.16)$$

Note-se que raios de luz incidindo em ângulos maiores que  $\theta_{AN}$  ( $\theta_x$ ), não satisfazem a equação da AN, portanto não sofrerão as reflexões necessárias para a propagação ao longo da FO. Eles não estão dentro da figura geométrica na forma de cone, chamado de cone de aceitação referente à AN (Fig. 2.23). A AN está relacionada à capacidade de uma fibra em captar e conduzir a luz através da mesma [32].

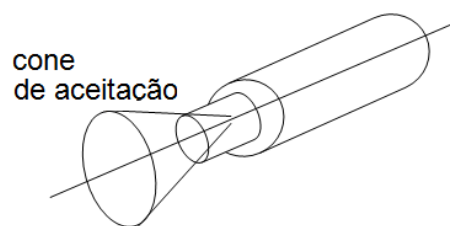


Fig. 2.23. Cone de aceitação da FO [elaboração própria].

## 2.7. Acoplamento Óptico - Lentes

Para coletar a luminescência emitida pelo detector cilíndrico NaI(Tl), dentro do cone de aceitação numa das extremidades da fibra óptica e na outra extremidade transmiti-la para a válvula fotomultiplicadora, foi necessário lançar mão de um meio apropriado, que poderia ser um concentrador parabólico ou lentes esféricas plano convexas. Por motivo de facilidade, a opção pelas lentes foi selecionada e dimensionada como será apresentado no Capítulo 4. Na seção 2.7.1, serão considerados alguns conceitos relacionados às lentes esféricas.

### 2.7.1. Lentes Esféricas Convergentes

Lente é um material transparente utilizado para alterar a direção dos raios luminosos, fenômeno este que ocorre quando a luz muda de meio de propagação, e denominado refração. A lente esférica é um sistema óptico constituído de três meios homogêneos e transparentes, sendo que as fronteiras entre cada par sejam duas superfícies esféricas ou uma superfície esférica e uma superfície plana, denominadas faces da lente. As lentes podem ser convergentes ou divergentes segundo a configuração das suas faces. O tipo de lente selecionada para o dispositivo da SR foi a plano-convexa devido às diferentes dimensões dos elementos envolvidos. Nesse caso, os raios de luz incidentes são refratados em cada uma das faces convergindo para um ponto denominado foco. Um diagrama em corte de uma lente plano-convexa está representado na Figura 2.24 (em cinza) sendo uma das faces convexa e a outra plana [33]. Seus elementos são:

$C_1$  – Centro de curvatura da face esférica;

$R_1$  e  $R_2$  – raios de curvatura das faces;

$V_1$  – vértice da lente;

Eixo principal – eixo em que estão contidos  $C_1$  e  $V_1$ ;

$n_1$  – índice de refração do meio que circunda a lente;

$n_2$  – índice de refração da lente.

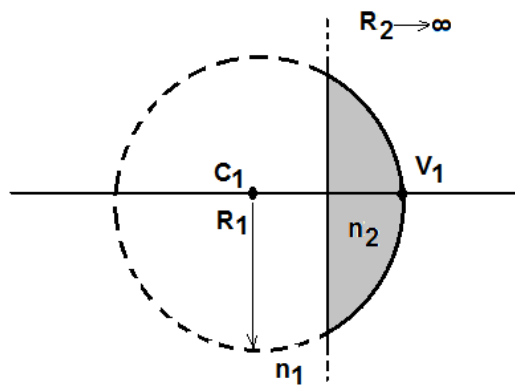


Fig. 2.24. Diagrama em corte de uma lente plano-convexa [elaboração própria].

A lente plano-convexa possui um foco principal que pode ser foco principal objeto (**F**) ou foco principal imagem (**F'**), localizado sobre o eixo principal e dependendo de quem ali se situa. Os raios paralelos incidindo na face plana da lente se refratam ao atravessá-la convergindo para o foco imagem (Figura 2.25 A). Se os raios incidentes têm origem no foco nesse caso objeto, os raios emergem paralelos (Figura 2.25 B).

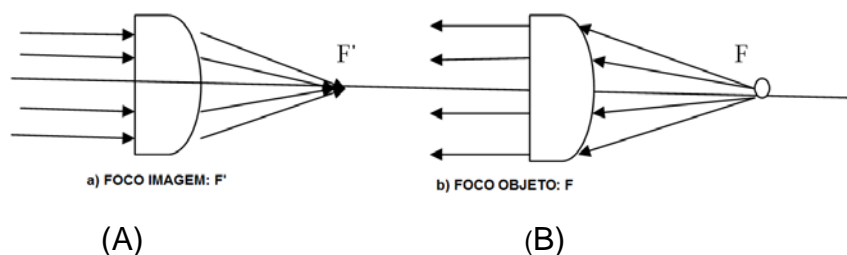


Fig. 2.25. Esquema óptico de uma lente plano-convexa (elaboração própria).

A distância focal,  $f$ , é a medida da distância entre o foco e o centro óptico da lente. A vergência,  $V$ , de uma lente esférica é definida como o inverso da distância focal [34], ou seja:

$$V = 1/f \quad (2.17)$$

A unidade de medida da vergência no Sistema Internacional de Medidas é  $m^{-1}$  denominada dioptria (di), portanto o inverso da distância focal em metros. Uma unidade equivalente a dioptria, muito conhecida por ser característica dos óculos, é o "grau", sendo que:

$$1 \text{ di} = 1 \text{ grau} \quad (2.18)$$

Quando a lente é convergente a distância focal é considerada positiva ( $f > 0$ ). A equação dos fabricantes de lentes relaciona a distância focal  $f$  com a vergência  $V$ , os raios de curvatura  $R_1$  e  $R_2$  e o índice de refração relativo  $n_{21}$ :

$$1/f = V = (n_{21} - 1)[(1/R_1) - (1/R_2)] \quad (2.19)$$

Para lentes delgadas, a relação entre as distâncias focal( $f$ ), do objeto à lente ( $p$ ) e da imagem à lente ( $q$ ) é obtida pela equação de Gauss:

$$1/f = (1/p) + (1/q) \quad (2.20)$$

Conhecendo-se os raios notáveis, as equações de Gauss e dos fabricantes de lentes, tem-se a base da óptica geométrica disponível para o uso nesse trabalho.

## 2.8. Grandezas Luminosas

Algumas grandezas luminosas são definidas nesta seção, pois serão úteis no próximo capítulo, principalmente o conceito de iluminância.

Fluxo Luminoso – é a quantidade de energia radiante capaz de sensibilizar o olho humano. A unidade dessa grandeza é o lúmen (lm), que corresponde à quantidade de energia radiante capaz de sensibilizar os olhos durante um segundo. O símbolo é  $\phi$ .

Intensidade Luminosa – é o fluxo luminoso emitido em uma dada direção. O símbolo é a letra  $I$  e a unidade é a candela (cd).

Iluminância (ou iluminação) – é a razão entre o fluxo luminoso emitido por uma fonte e a superfície iluminada a certa distância da fonte. O símbolo de iluminância é a letra  $E$  e a unidade é o lux (lx). Pode ser representada como  $E = \phi/A$ , onde  $A$  é a área da superfície iluminada.

## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo descreve o sistema de acoplamento cristal-fotomultiplicadora desenvolvido através do uso de fibra óptica e outros componentes acessórios. A metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho seguiu, aproximadamente, as seguintes etapas:

- I – Elaboração e construção do sistema com a Sonda Remota contendo todos os equipamentos necessários para as avaliações propostas (tubo de raios X ou fonte radioativa, colimadores, sondas detectoras de NaI(Tl), fotomultiplicadoras, pré-amplificador, amplificador, computador);
- II – Testes de funcionamento do sistema através da comparação entre espectros obtidos com o sistema convencional e com o sistema com a SR utilizando fontes radioativas disponíveis no LIN e aparelho de raios X;
- III – Análise dos resultados.

### 3.1. Sistema de Acoplamento Detector-Fotomultiplicadora

Como foi descrito no Capítulo 2, no modo convencional de acoplamento, o cristal detector (cintilador) fica diretamente acoplado à válvula fotomultiplicadora. Este tipo de montagem limita a acessibilidade do equipamento, principalmente para investigações de amostras *in situ*.

Para diminuir tal limitação física, um cabo de fibra óptica foi utilizado neste dispositivo inovador. As fibras têm uma grande faixa de passagem, pequena atenuação de sinal, imunidade à interferência eletromagnética e menor custo em relação aos cabos elétricos.

No acoplamento convencional, o detector e a válvula fotomultiplicadora constituem um só corpo. Com o uso da SR, é possível utilizar o cristal detector à longa distância da fotomultiplicadora como mostrado na Figura 3.1.

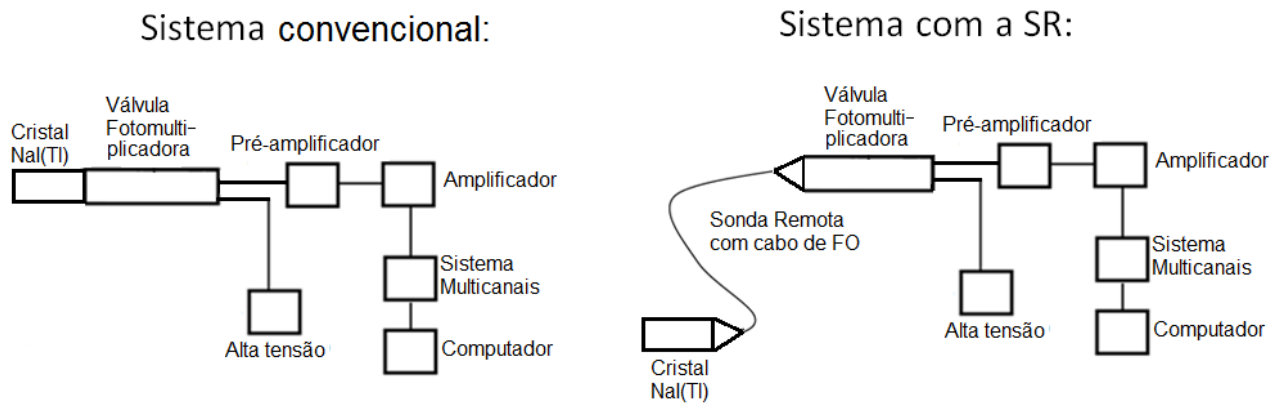


Fig. 3.1. Sistema convencional de detecção e o sistema inovador utilizando a SR.

A ideia inicial de projetar um sistema que permitisse o acoplamento entre os cristais de NaI(Tl) do LIN e a válvula fotomultiplicadora, deve-se à diversidade de tamanhos e volumes dos mesmos, como pode ser visto na Figura 3.2. Adaptar simplesmente cada cristal detector como no sistema convencional seria uma tarefa relativamente simples. A inovação do sistema foi tentar utilizar um cabo de fibra óptica para compor a montagem tornando-a mais versátil.



Fig. 3.2. Diversos cristais de cintilação NaI(Tl) do LIN.

### 3.2. Descrição dos Testes com a SR

No Capítulo 4, serão apresentados os resultados dos testes obtidos com o sistema com a SR. Portanto, tais testes são brevemente descritos a seguir.

### 3.2.1. Teste para verificação do Cone de Aceitação da Fibra Óptica

Para essa medida, foi montado um dispositivo composto de base e suportes de madeira, um goniômetro, um medidor de iluminância e uma mini-lanterna com laser, conforme será descrito em detalhes no próximo capítulo. O procedimento foi variar o ângulo de incidência do laser e medir a iluminância correspondente para verificar o ângulo de transferência para a máxima iluminância. O ângulo esperado corresponde a 90°.

### 3.2.2. Teste para Verificação de Transferência de Luz pela SR

Este teste foi realizado irradiando o cristal de NaI(Tl) com raios X de um equipamento móvel cujos detalhes serão dados no próximo capítulo. Inicialmente, uma câmara fotográfica digital foi utilizada para captar a imagem transmitida através da fibra. Dois tipos de detectores são utilizados neste teste onde a tensão do equipamento de raios X é aumentada gradualmente. O propósito do teste é verificar se o sinal de saída pela SR se comporta conforme esperado.

### 3.2.3. Teste de Verificação com Fontes Radioativas e com Raios X

Para avaliar o funcionamento do sistema com a SR foram realizadas duas séries de medidas utilizando as fontes radioativas disponíveis no LIN e o espectrômetro composto de fonte de alta tensão, pré-amplificador, amplificador, computador e software GENIUS 2000 para aquisição de dados. Foram obtidos espectros do background (BG) e das fontes de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{60}\text{Co}$  e  $^{152}\text{Eu}$  primeiramente com o sistema convencional para verificar que o mesmo funciona adequadamente. Posteriormente, o sistema convencional foi substituído pelo sistema com a SR e os mesmos espectros foram obtidos para comparação com os primeiros.

As fontes utilizadas nestes testes foram fornecidas ao LIN pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), em 1982, e seus valores de meia-vida, energias dos fótons, percentuais de desintegração e atividades atuais podem ser verificados na Tabela 3.1.



Tabela 3.1. Fontes do LIN utilizadas para geração dos espectros.

Fonte	Meia Vida (dias)	Energias (keV) dos raios $\gamma$	Percentuais de desintegração (%)	Atividade em 26/11/2014 (kBq)
$^{241}\text{Am}$	$1,58 \times 10^5$	59,54	36,0	330,0
$^{60}\text{Co}$	1925,2	1173,2	99,87	5,24
		1332,5	99,98	
$^{152}\text{Eu}$	4931,0	121,8	28,4	74,9
		244,7	7,5	
		344,3	26,6	
		411,1	2,2	
		444,0	3,1	
		778,9	13,0	
		867,4	4,2	
		964,1	14,6	
		1085,8	10,2	
		1112,1	13,6	
1408,0	20,6			

Além disso, foram obtidos espectros de raios X nos dois sistemas e comparados entre si.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS

### 4.1. Desenvolvimento da Sonda Remota

O dispositivo proposto denominado Sonda Remota, permite a transferência da luminescência produzida no cristal detector, proveniente da fluorescência de raios X emitida pela amostra irradiada, para a válvula fotomultiplicadora através de um cabo de FO de alta definição. O Brasil não produz cabos de fibra óptica para esse tipo de uso, portanto após pesquisa de mercado, foi selecionado e adquirido da China o modelo *Step Index – Multimode* com largura de banda de 400 a 1440 nm, diâmetro de 4 mm e comprimento de 2 metros.

Nas extremidades do cabo tem-se de um lado o cristal de NaI(Tl) e do outro a válvula fotomultiplicadora, tal como é mostrado na Figura 4.1. As terminações do cabo foram adaptadas a cones confeccionados em alumínio e cujos espaços internos são pintados com tinta preta fosca. Estes adaptadores foram especialmente projetados, usinados e construídos para este sistema. Cada um dos cones tem um sistema ajustável de lentes convergentes que concentra o feixe eletromagnético proveniente do cristal (luminescência). O feixe de fótons é conduzido através da fibra óptica por reflexão total atingindo a outra extremidade da sonda onde é distribuído por toda a superfície da válvula fotomultiplicadora.

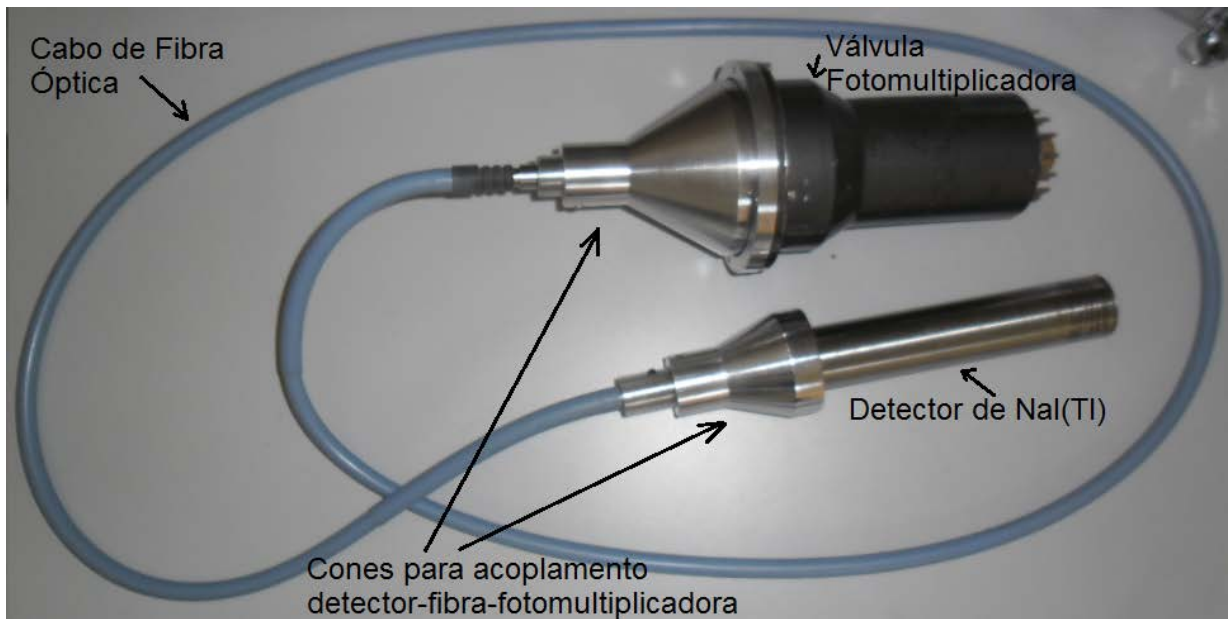


Fig. 4.1. Dispositivo SR desenvolvido mostrando a válvula fotomultiplicadora acoplada ao cristal de NaI(Tl) através do cabo de fibra óptica. Os adaptadores cônicos têm um sistema ajustável de lentes convergentes que concentra o feixe eletromagnético.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentadas fotografias dos dispositivos construídos para o acoplamento. Essas peças foram especialmente usinadas e modeladas para este sistema da SR. Na Figura 4.4 é apresentado um esquema com as dimensões do cone que é acoplado ao cristal detector. Da mesma forma, na Figura 4.5 é mostrado um esquema com as dimensões do cone que é acoplado à fotomultiplicadora. Em cinza, em ambas as figuras, é possível observar o perfil das lentes focalizadoras dentro dos cones. Os dois cones apresentam aproximadamente a mesa geometria, porém o diâmetro da lente L2 é maior.

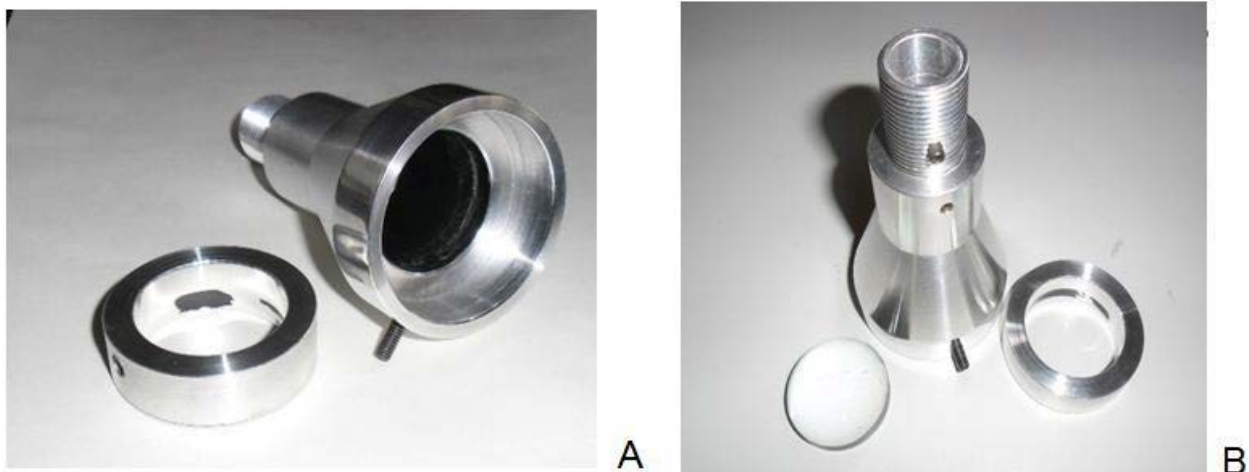


Fig. 4.2. (A): Cone de acoplamento do cristal com a FO ao lado do anel de redução. (B): Mesmo elemento em posição vertical tendo ao lado a lente focalizadora, anel de redução e na parte superior o parafuso regulador de ajuste focal.

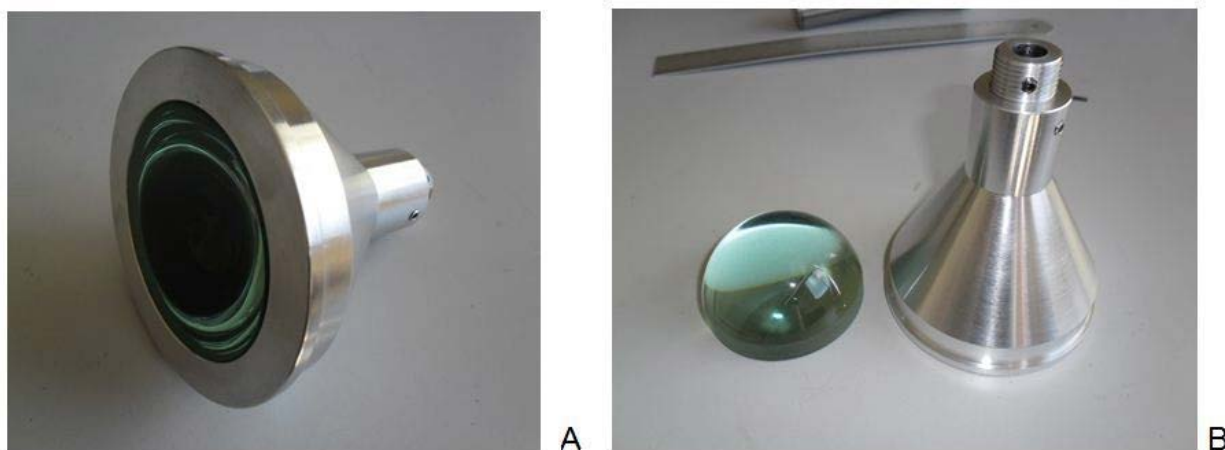


Fig. 4.3. (A): Cone de acoplamento da fotomultiplicadora com a FO, com a lente colimadora posicionada; (B): mesmo elemento na posição vertical tendo na parte superior o parafuso de ajuste focal; ao lado, a lente colimadora.

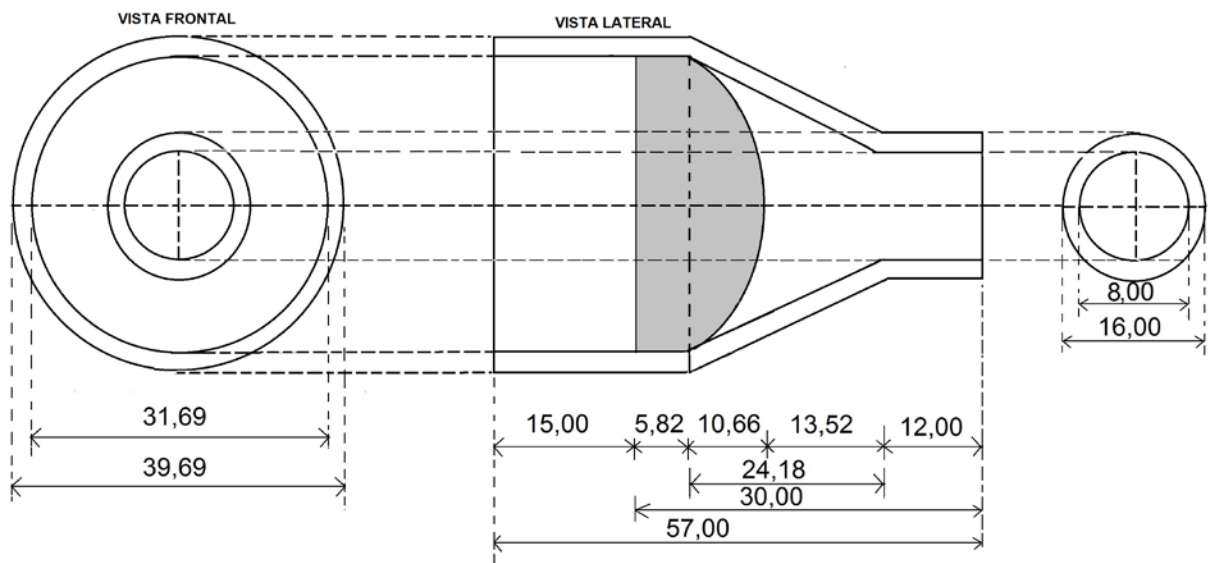


Fig. 4.4. Esquema do dispositivo cônico utilizado para acoplamento da FO com o cristal; em cinza, a lente focalizadora L1 (dimensões em mm).

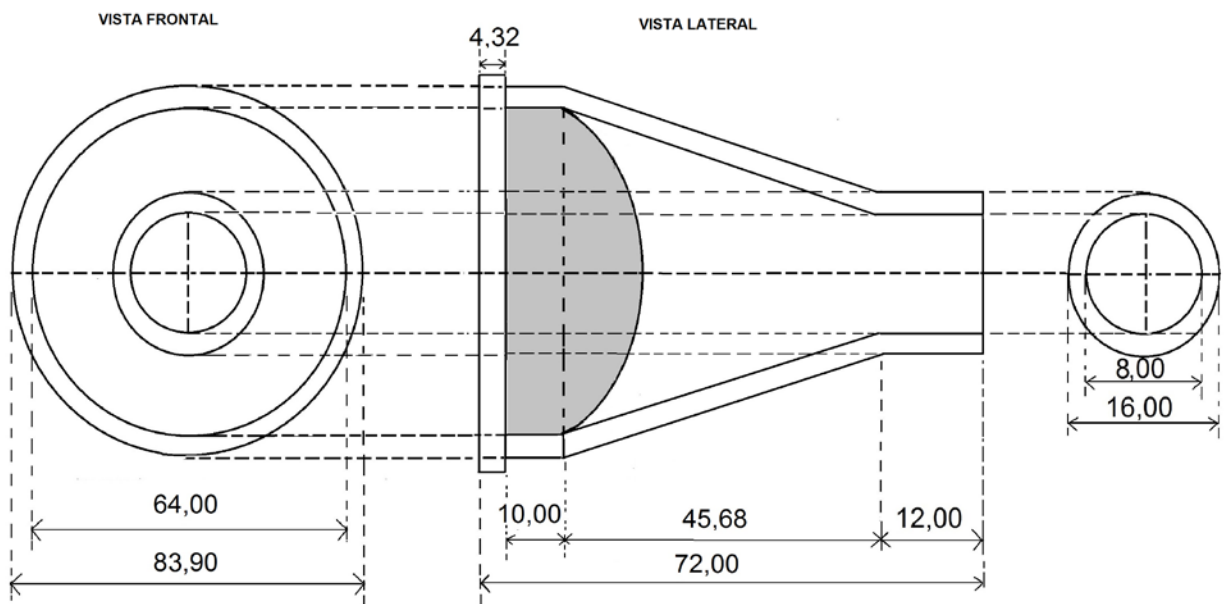


Fig. 4.5. Esquema do dispositivo cônico utilizado para acoplamento da válvula fotomultiplicadora com a FO; em cinza, a lente focalizadora L2 (dimensões em mm).

A SR poderá suprir a principal limitação apresentada pelos dispositivos equivalentes, pois nesse caso apenas o cristal e a fonte de radiação se aproximam do material ou amostra e a fotomultiplicadora recebe os sinais através da sonda. O detector, mais leve e menos volumoso, possui maior mobilidade podendo alcançar

locais de difícil acesso, independentemente do tamanho e localização do material ou amostra que se deseja analisar.

#### 4.1.1. Dimensionamento das Lentes

Como não são encontradas comercialmente, as lentes foram especialmente encomendadas e fabricadas de acordo com os parâmetros de interesse para o sistema com a SR.

As lentes foram dimensionadas de acordo com a base teórica da seção 2.7.1. Foram considerados os diâmetros do cristal e da válvula fotomultiplicadora, enquanto a distância focal foi dimensionada em conformidade com o cone de aceitação da fibra óptica. O ideal nesse caso seria que os cones ópticos das lentes coincidissem com o de aceitação da FO. Entretanto, devido a dificuldades de fabricação, as medidas foram aproximadas. Assim, a solução para o ajuste para maior captação e emissão da luminescência foi projetar um parafuso regulador que permite aproximação ou afastamento entre lentes e a FO resultando, em uma extremidade, máxima captação da luminescência proveniente do cristal detector pela FO e, na extremidade oposta, maior aproveitamento da luminescência emitida pela FO para a VFM. As Figuras 4.6 e 4.7 ilustram os respectivos procedimentos.

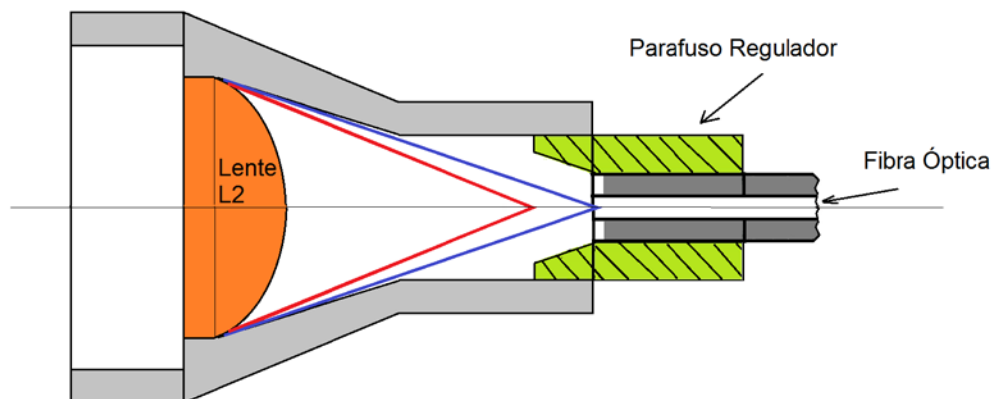


Fig. 4.6. Diagrama esquemático da captação da luminescência proveniente do detector (feixe em azul) pela FO.

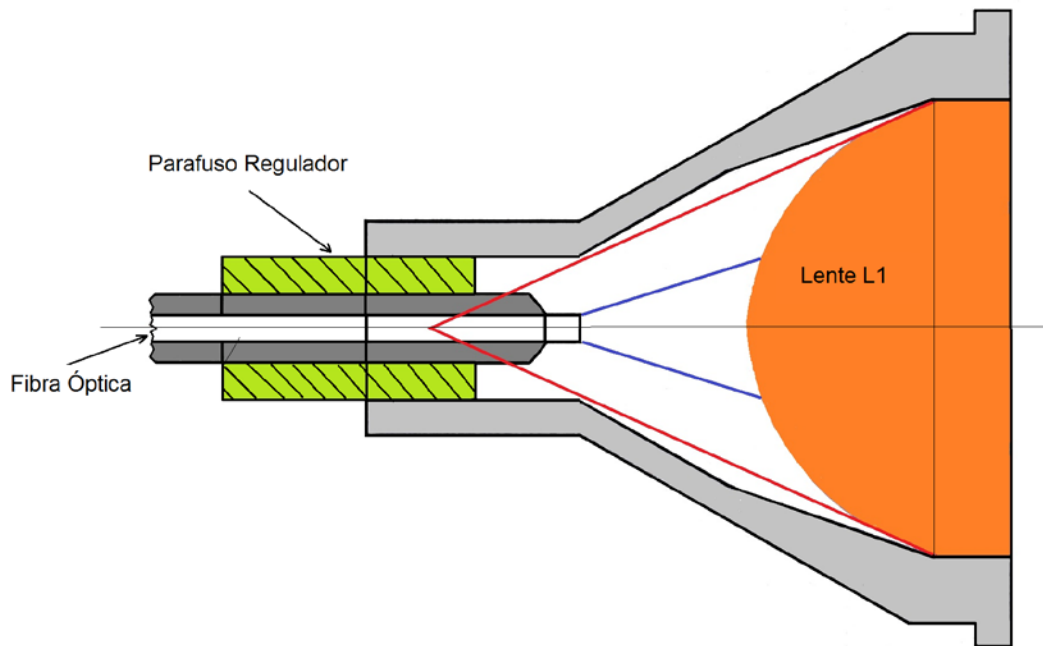


Fig. 4.7. Máxima captação da luminescência emitida pela FO (em azul) e dirigida para a VFM.

Nas Figuras 4.8 e na Tabela 4.1 são apresentadas, respectivamente, foto das duas lentes convergentes especialmente fabricadas para focar o feixe de radiação eletromagnética e as medidas de suas principais características. A Lente 1 é para o acoplamento da fotomultiplicadora com a FO e a Lente 2 para o acoplamento da FO com o cristal detector.

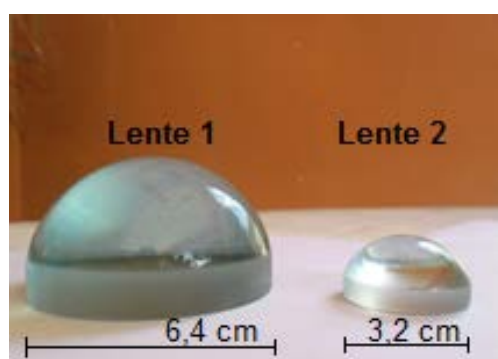


Fig. 4.8. Lentes convergentes especialmente fabricadas para o sistema da SR; Lente 1: para acoplamento da FO com a fotomultiplicadora; Lente 2: para acoplamento do cristal com a FO.

Tabela 4.1. Principais características das lentes convergentes.

Lente	Diâmetro (cm)	Distância Focal (cm)	Dioptria ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	6,40	8,09	0,124
2	3,20	3,89	0,257

#### 4.2. Montagem do Sistema de Detecção com a SR

O espectrômetro utilizado para os testes de funcionamento da SR pertence ao Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG e consiste de uma válvula fotomultiplicadora (modelo 802-3), fonte de alta tensão (modelo 3102), pré-amplificador (modelo 200-5), amplificador (modelo 2012), *Counter Timer* (modelo 1772-2000) todos da CANBERRA [43], computador (*P4D-66 gateway 2000, 16 Bits*) com *software GENIE 2000* [43] para obtenção dos espectros. Na Figura 4.9, é mostrado o equipamento do laboratório tendo ao lado a SR devidamente acoplada ao sistema eletrônico. Foram utilizados detectores de NaI(Tl), marca CANBERRA, modelo 802-3 (BICRON), com volumes sensíveis de 23,27  $\text{cm}^3$  e 225,16  $\text{cm}^3$  (Fig. 4.10).



Fig. 4.9. Vista geral do espectrômetro do LIN (em destaque na foto, a SR).

Na Figura 4.10 são mostrados os dois cristais detectores NaI(Tl) cilíndricos utilizados para os primeiros testes no LIN com a Sonda Remota. Um dos objetivos do



dispositivo proposto é também possibilitar o fácil acoplamento de diferentes tipos de detectores cintiladores ao sistema. Isso poderia ser facilmente obtido com a construção de diversos adaptadores como os que foram mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3.



Fig. 4.10. Dois cristais de NaI(Tl) do LIN com diferentes volumes sensíveis.

A montagem com a Sonda Remota é de fácil manuseio e proporciona ao projeto boa confiabilidade. Suas principais características:

- Fácil acondicionamento para transporte (Figura 4.11);
- Maleabilidade para o posicionamento detector-fonte-amostra;
- Comprimento da FO atual: 2,00 m, podendo ser modificado conforme necessidades de projeto;
- Troca de detectores com diferentes volumes sensíveis;
- Adaptável aos espectrômetros que utilizam as técnicas XRF.



Fig. 4.11. Pequena e segura maleta com os cristais detectores, VFM e FO acondicionados para facilidade de transporte, cujo peso total é de 2,5 kg.

### 4.3. Testes com a Sonda Remota

Nesta etapa, os testes mostram resultados incentivadores para a continuação e aprimoramento do dispositivo, conforme será descrito. Primeiramente o cone de aceitação da FO foi verificado, bem como a capacidade da SR em transmitir a radiação eletromagnética proveniente do detector. Para verificar se o sistema de espectrometria utilizando a SR trabalha adequadamente, os espectros de três fontes radioativas, bem como de um aparelho de raios X, foram obtidos e comparados respectivamente com os espectros obtidos com o sistema convencional do LIN.

#### 4.3.1. Determinação do Cone de Aceitação da Fibra Óptica

Para essa medida, foi montado um dispositivo composto de base e suportes de madeira, um goniômetro, um medidor de iluminância e uma mini-lanterna com laser, como pode ser visto na Figura 4.12. O procedimento foi fixar a lanterna no eixo móvel do

goniômetro com o laser apontando para a face da FO, centrada no eixo do mesmo. Em seguida, variando o ângulo de incidência do laser, foi medida a iluminância correspondente. O resultado desse experimento pode ser visto no gráfico da Figura 4.13. Como pode ser observado, a iluminância máxima atingida foi  $(23,6 \pm 0,1) \times 10^1$  lux para um ângulo de incidência do laser de  $(90,0^\circ \pm 0,5^\circ)$  em relação à área de seção reta da janela de entrada da FO, conforme esperado.



Fig. 4.12. Dispositivo para medida do ângulo de aceitação da FO, através de uma luz laser e um medidor digital de iluminância, (MLM-1011) Minipa, alcance de 1 a 100.000 lux.

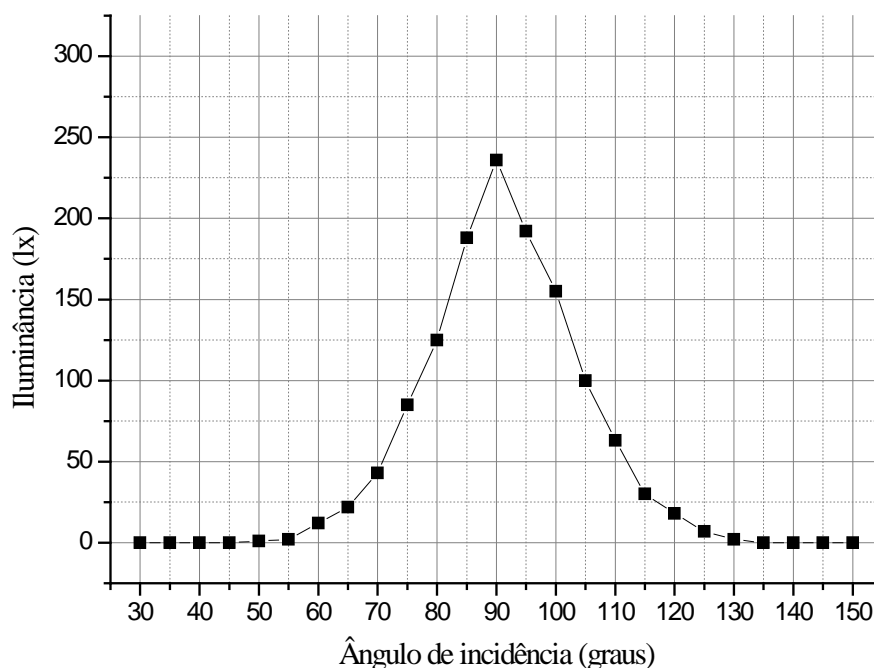


Fig. 4.13. Iluminância medida na saída da FO em função do ângulo de incidência do laser na área de seção reta da janela de entrada da mesma.

#### 4.3.2. Testes Iniciais de Transferência da Luminescência proveniente do Sinal de Fluorescência de RX pela SR

Os testes iniciais para verificar o funcionamento da SR foram realizados utilizando os cristais de NaI(Tl) e um equipamento de raios X do tipo *Aquila Plus-VMI*. Uma câmara fotográfica digital comum foi utilizada para captar a imagem transmitida através da fibra. A montagem experimental para tal propósito é mostrada na Figura 4.14. Inicialmente, 8 casos foram testados conforme descritos na Tabela 4.2 variando somente a tensão V do aparelho de raios X e utilizando dois tipos de detectores, D-I e D-II (Fig. 4.10), cujas características são:

- D-I: detector NaI(Tl); área da janela óptica:  $5,15 \text{ cm}^2$ , volume sensível:  $23,27 \text{ cm}^3$
- D-II: detector NaI(Tl); área da janela óptica:  $9,68 \text{ cm}^2$ , volume sensível:  $225,16 \text{ cm}^3$

Condições para todos os 8 casos:

- Corrente do aparelho: 100 mA;
- Tempo de exposição: 0,7 s;
- Distância entre o foco e o centro do detector: 40,0 cm
- Câmara e Lente difusora sempre em contato.

Tabela 4.2. Condições para os 8 casos investigados.

Caso	Detector	V (kV)
1	D-I	120,0
2	D-I	100,0
3	D-I	80,0
4	D-I	60,0
5	D-II	120,0
6	D-II	100,0
7	D-II	80,0
8	D-II	70,0

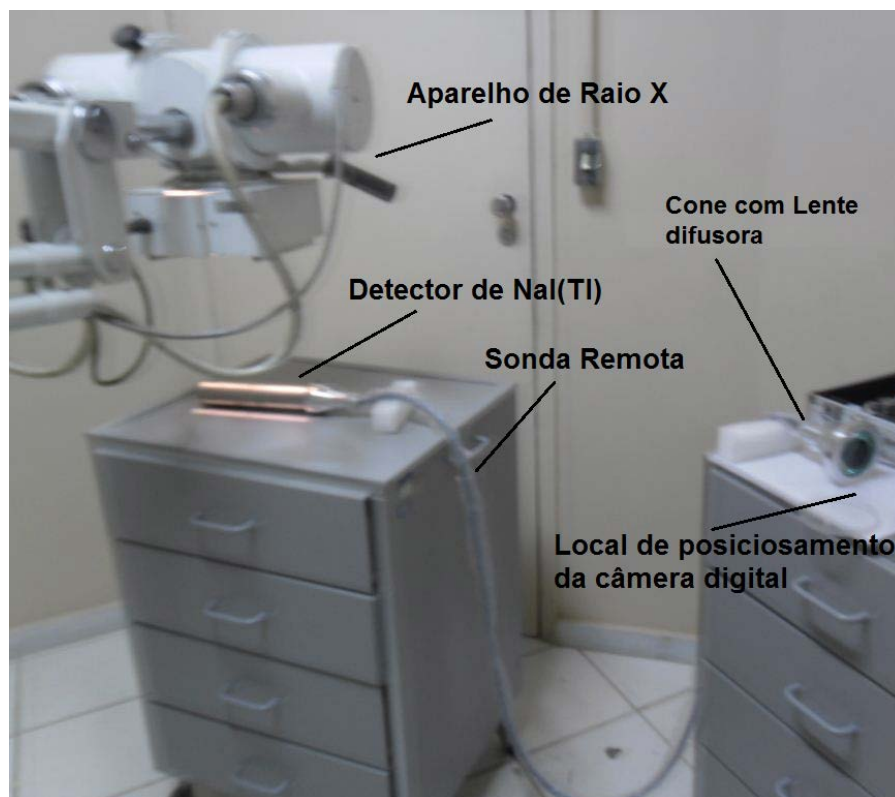


Fig. 4.14. Montagem experimental mostrando aparelho de raios X, o cristal de NaI(Tl), a Sonda Remota e o cone com lente difusora.

Conforme demonstram as imagens apresentadas na Fig. 4.15, o sistema transmite o sinal da fluorescência gerada no detector, cuja intensidade variou de forma aproximadamente proporcional com a variação da tensão do aparelho de raios X e com o volume sensível do detector.

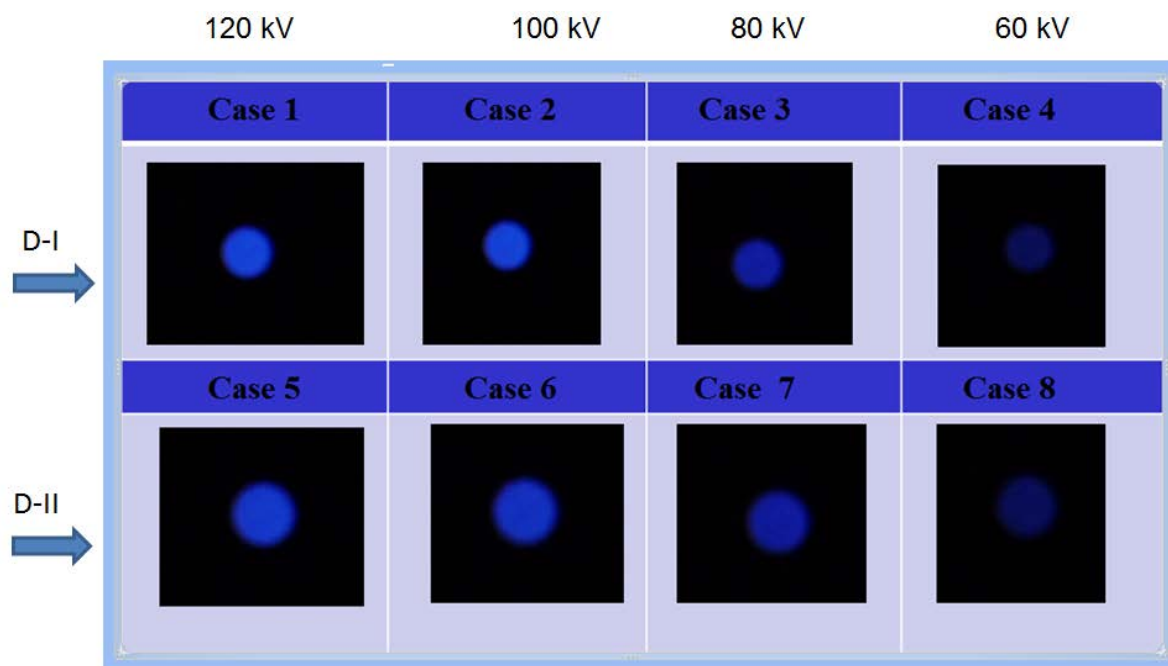


Fig. 4.15. Teste do sistema com a SR: imagens do sinal de fluorescência obtidas por uma câmara fotográfica digital.

Para gerar um resultado quantitativo, o mesmo experimento foi repetido, porém medindo a intensidade luminosa após cada disparo do equipamento de raios X. A câmara fotográfica foi substituída pelo medidor de intensidade luminosa *Digital Lux Meter-MLM-1011 Minipa* cuja faixa de medida é de 1 a  $10^5$  lux. Nesse caso, como no anterior, apenas as tensões variaram (desta vez, de 5 em 5 kVp, de 60 até 120 kVp). Os valores dos parâmetros constantes foram respectivamente:

- a corrente do tubo de 50 mA,
- o tempo de exposição de 1,5 s,
- a distância entre foco e centro geométrico do detector de 20,0 cm,
- a janela óptica do lux-meter e a lente difusora da sonda ficaram em contato direto.

Foram realizadas séries de 4 medidas da iluminância para cada valor de tensão do equipamento e considerado o valor médio em cada caso. Na Tabela 4.3 e Figura 4.16 são apresentados os resultados. Os casos apresentados na Tabela 4.3 são as medidas da iluminância em função da variação do valor de tensão V do aparelho de raios X. A iluminância é medida após a radiação luminosa atravessar a sonda remota. No total, foram realizadas 13 exposições. Na Figura 4.16 é apresentado o resultado gráfico.

Tabela 4.3. Variação da iluminância com as tensões aplicadas ao aparelho de raios X.

Caso	Tensão (kVp)	Valor Médio da Iluminância (x 10 <sup>1</sup> lux)	
		D-I	D-II
1	60,0	90,0 ± 0,1	20,0 ± 0,1
2	65,0	140,0 ± 0,1	30,0 ± 0,1
3	70,0	190,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1
4	75,0	270,0 ± 0,1	80,0 ± 0,1
5	80,0	350,0 ± 0,1	120,0 ± 0,1
6	85,0	450,0 ± 0,1	180,0 ± 0,1
7	90,0	560,0 ± 0,1	250,0 ± 0,1
8	95,0	690,0 ± 0,1	340,0 ± 0,1
9	100,0	820,0 ± 0,1	440,0 ± 0,1
10	105,0	970,0 ± 0,1	550,0 ± 0,1
11	110,0	1120,0 ± 0,1	690,0 ± 0,1
12	115,0	1290,0 ± 0,1	830,0 ± 0,1
13	120,0	1460,0 ± 0,1	980,0 ± 0,1

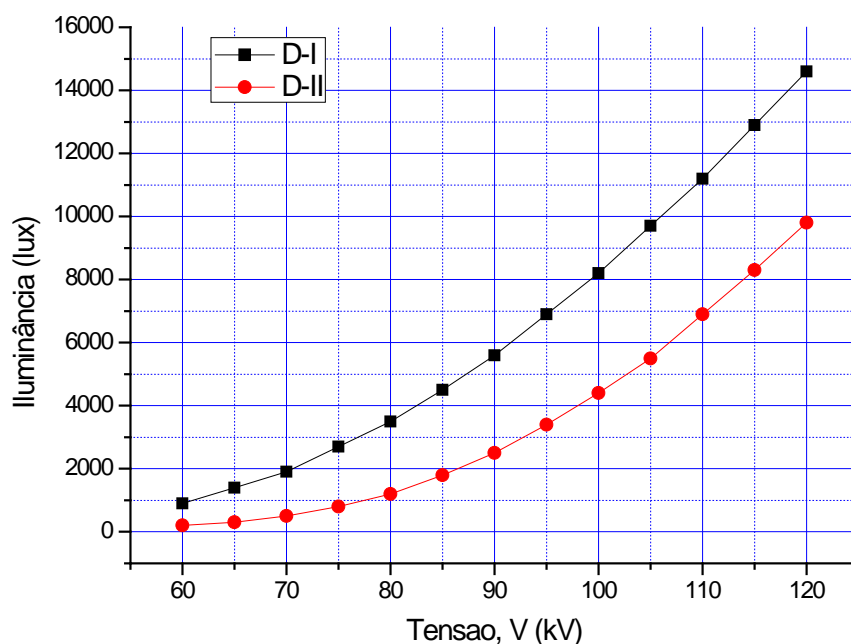


Fig. 4.16. Teste do sistema com a SR: variação iluminância com a tensão aplicada ao aparelho de raios X para dois tipos de detectores, D-I e D-II.

Através de uma regressão polinomial das curvas, foram encontradas relações entre a tensão V aplicada ao aparelho de raios X e o valor da iluminância medida. O gráfico da Figura 4.17 apresenta a regressão com os valores dos parâmetros da equação:

$$Y = B + B1X + B2X^2$$

De acordo com a Fig. 4.17, os parâmetros são:

$$B = 4133,067$$

$$B1 = -197,173$$

$$B2 = 2,376$$

Logo, a equação torna-se:

$$\text{Iluminância} = 4133,067 - 197,173V + 2,376V^2$$

Onde V é o valor da tensão em kVp e a Iluminância é dada em lux.

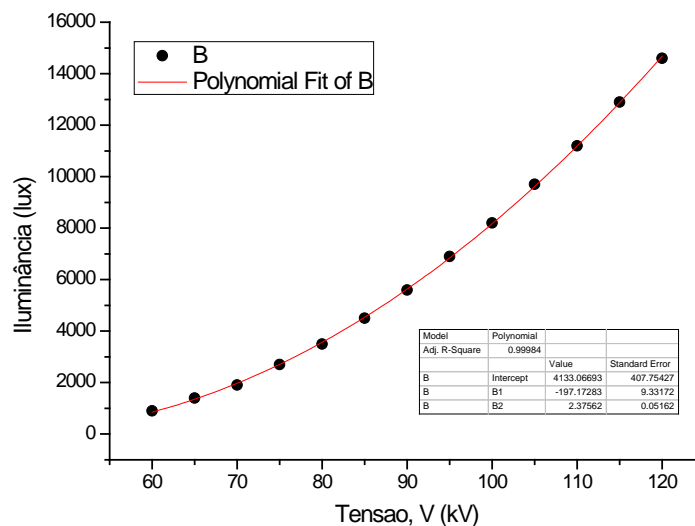


Fig. 4.17. Variação iluminância com a tensão aplicada ao aparelho de raios X para o detector D-I. A curva sólida representa a regressão polinomial e o quadro à direita da curva apresenta os parâmetros associados.

O mesmo procedimento foi adotado para a curva do detector D-II. O gráfico da Figura 4.18 apresenta a regressão polinomial da curva com os valores dos parâmetros da equação:

$$B = 10.727,293$$

$$B1 = -341,309$$

$$B2 = 2,783$$

Logo, a equação torna-se:



$$\text{Iluminância} = 10.727,293 - 341,309V + 2,783V^2$$

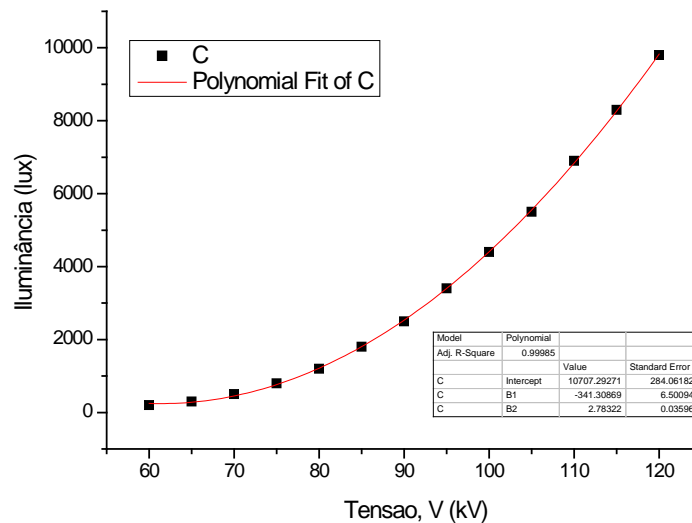


Fig. 4.18. Variação iluminância com a tensão aplicada ao aparelho de raios X para o detector D-II. A curva sólida representa a regressão polinomial e o quadro à direita da curva apresenta os parâmetros associados.

Não foi encontrado na literatura nenhum teste deste tipo com medida da iluminância. Porém, é possível afirmar que o comportamento das curvas obtidas era esperado, pois a intensidade dos raios X gerados varia com o quadrado da tensão aplicada [42], ou seja:

$$I \propto kV^2.$$

Como no volume sensível do cristal de NaI(Tl) é gerado um sinal luminoso cuja intensidade é diretamente proporcional à energia dos raios X, conseqüentemente, este sinal luminoso também terá variação proporcional ao quadrado da tensão do aparelho.

#### 4.4. Verificação do Sistema com SR utilizando Fontes Radioativas e Raios X

Antes de obter os espectros utilizando o sistema com a SR, o sistema convencional de medida foi testado. O propósito foi verificar que todos os equipamentos estão em bom funcionamento, principalmente aqueles que são comuns aos dois sistemas (eletrônica associada), e comparar então qualitativamente os comportamentos

dos espectros obtidos com as duas montagens. Dessa forma, é possível verificar se a SR transmite adequadamente o sinal gerado pelo detector.

#### 4.4.1. Espectros das Fontes Obtidos no Sistema Convencional

O sistema convencional foi montado com o cristal de NaI(Tl) da CANBERRA modelo 802-3, com volume sensível de 100,1 cm<sup>3</sup>, o qual é diretamente acoplado à válvula fotomultiplicadora, formando o sistema de medida convencional identificado como Detector do LIN número 1 (DL1) conforme ilustrado na Figura 4.19. A tensão de trabalho da válvula é de 902,0 volts. Dessa forma, realizou-se um teste geral de funcionamento dos dispositivos componentes do espectrômetro do LIN. Utilizando este, medidas de espectro do background (BG) e das fontes de <sup>241</sup>Am, <sup>60</sup>Co e <sup>152</sup>Eu foram realizadas nas mesmas condições de ganho, geometria e tempo de exposição.



Fig. 4.19. DL1 – Detector NaI(Tl) modelo 802-3 utilizado no sistema convencional (cristal acoplado à válvula fotomultiplicadora).

Nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 são apresentados os espectros de contagem do <sup>241</sup>Am, <sup>60</sup>Co e <sup>152</sup>Eu, respectivamente, sendo que cada figura apresenta o espectro de BG, o espectro da fonte e o gráfico com os dois espectros anteriores. Os espectros do BG, fonte de <sup>241</sup>Am e <sup>152</sup>Eu foram obtidos com tempo de irradiação de 3 minutos. O espectro do BG e da fonte de <sup>60</sup>Co foram obtidos com tempo de 6 minutos devido à baixa atividade dessa fonte (5,24 kBq). Cada espectro foi gerado diversas vezes para ajustar adequadamente o ganho de melhor resolução do detector. Conforme pode ser observado, todos os espectros apresentaram aspecto conforme esperado de acordo com os picos de energia das fontes (ver Tabela 3.2). Dessa forma, após mostrar que o sistema convencional do LIN funciona adequadamente, principalmente a parte

eletrônica, comum aos dois sistemas (convencional e com a SR), foram realizados os mesmos testes com o sistema com a SR.

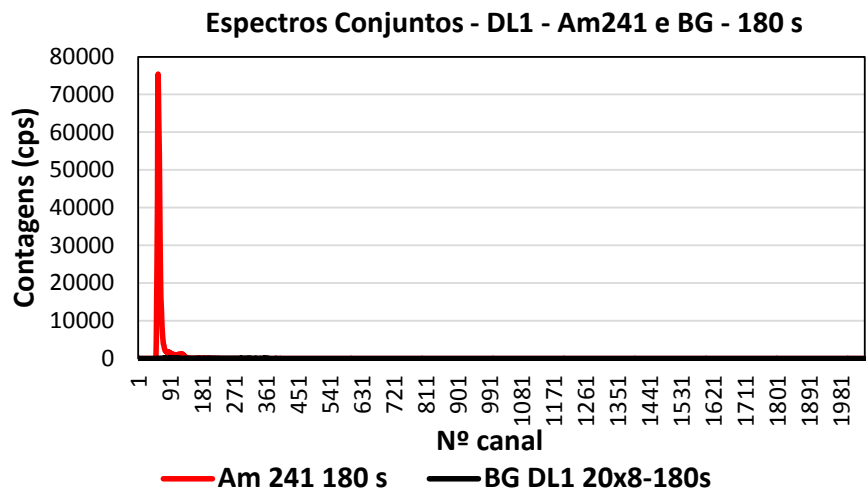
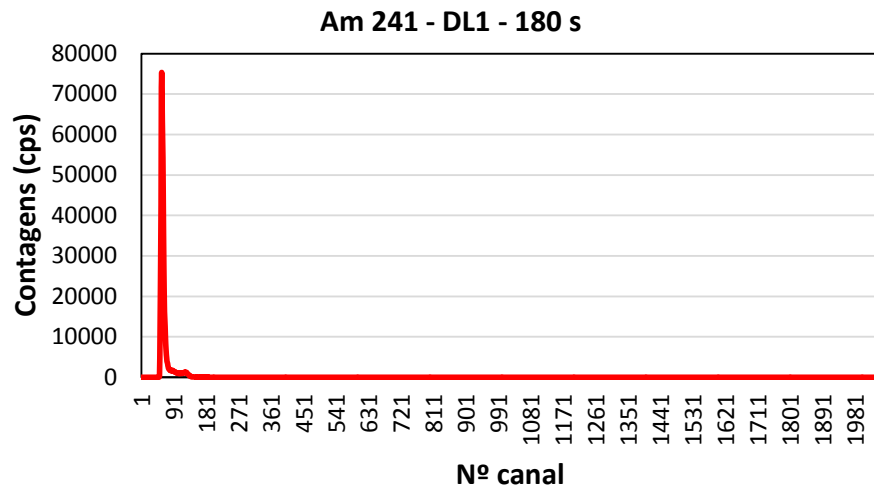
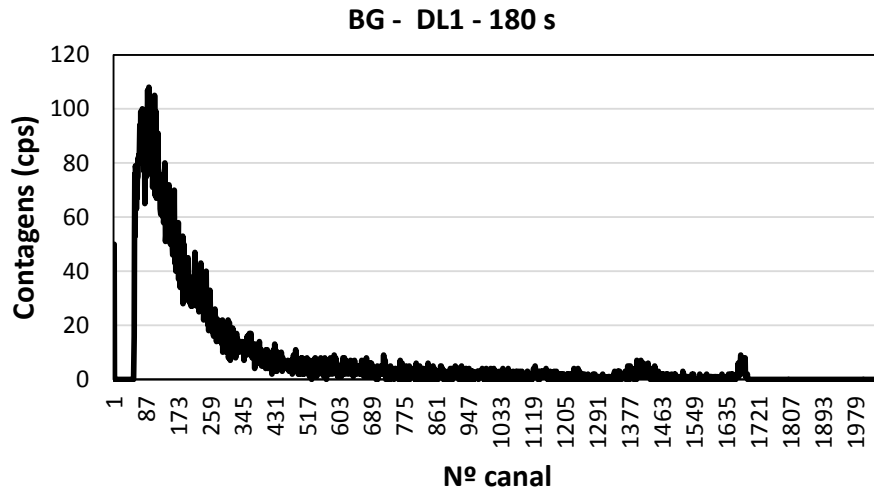
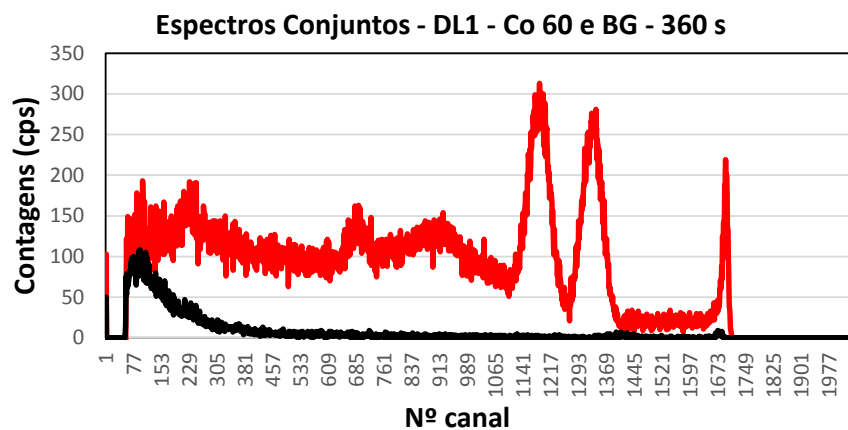
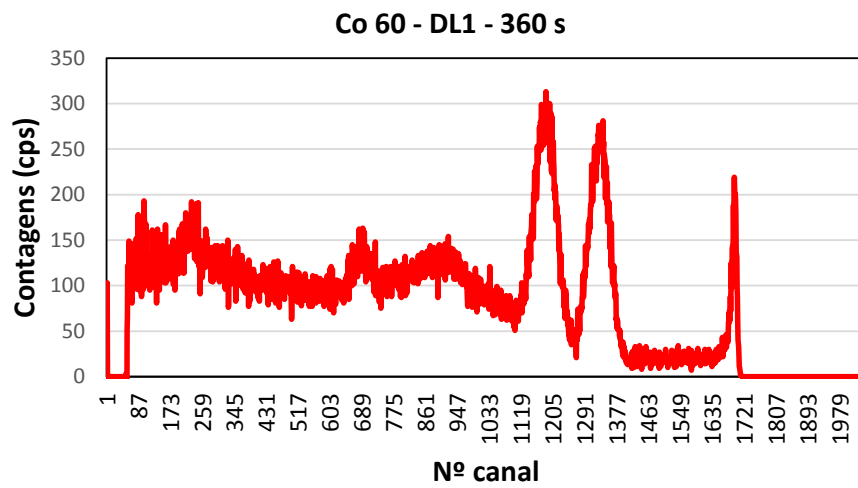
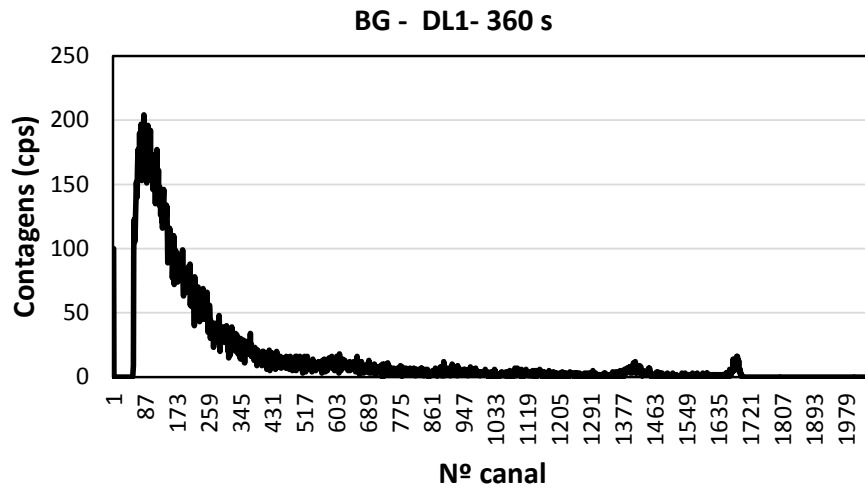


Fig. 4.20. Espectros do BG, fonte de  $^{241}\text{Am}$  e (BG e  $^{241}\text{Am}$ ) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 180 s.



— Co 60 360 s    — BG DL1 20x8-180s

Fig. 4.21. Espectros do BG, fonte de  $^{60}\text{Co}$  e (BG e  $^{60}\text{Co}$ ) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 360 s.

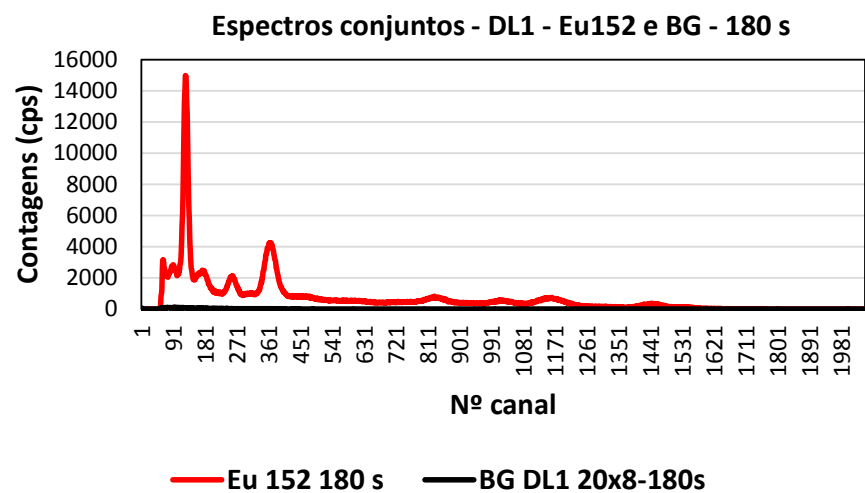
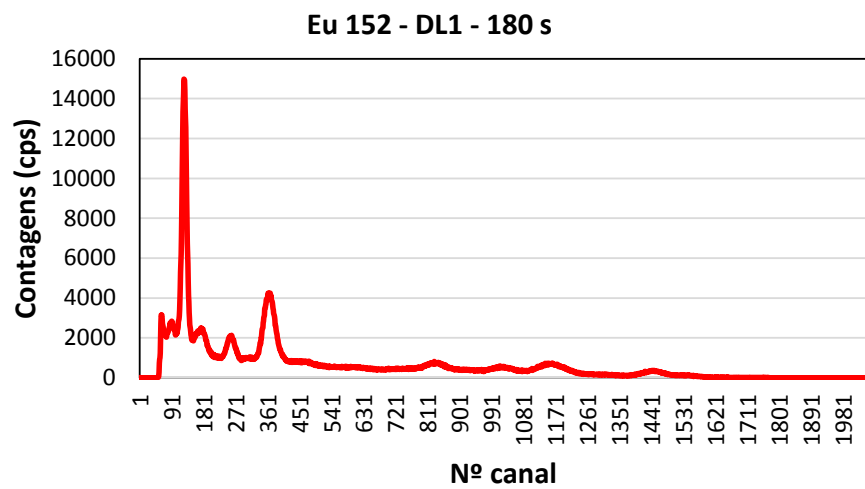
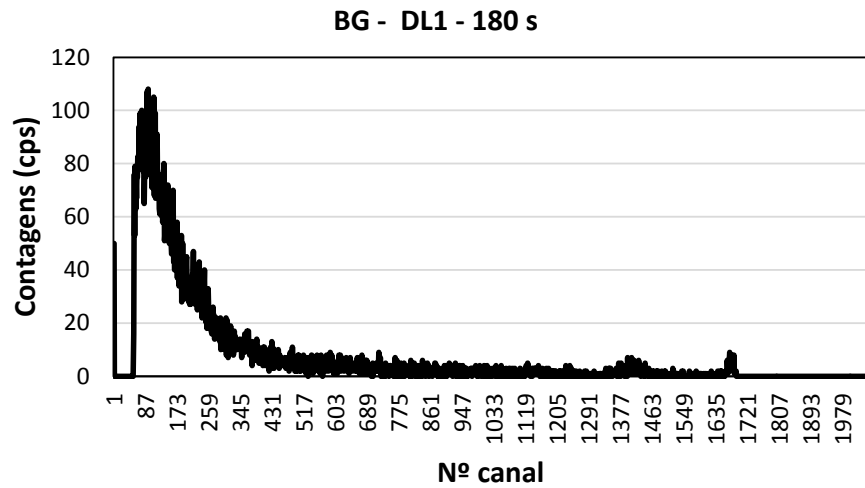


Fig. 4.22. Espectros do BG, fonte de <sup>152</sup>Eu e (BG e <sup>152</sup>Eu) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 180 s.

#### 4.4.2. Espectros das Fontes Obtidos no Sistema com a Sonda Remota

Nessa etapa, o detector DL1 foi substituído pelo modelo denominado Detector do LIN número 2 (DL2), para possibilitar o teste com a SR. O detector DL2 é mostrado na Figura 4.23, sendo constituído pelo cristal de NaI(Tl), pela VFM e pela SR que conecta ambos através de adaptadores cônicos. A VFM é da CANBERRA. O cristal de NaI(Tl) também é da marca CANBERRA, modelo 802-3 (BICRON), com volume sensível de  $225,2 \text{ cm}^3$ . Na Figura 4.24 é possível ver em detalhe a VFM separada do cristal e da SR.



Fig. 4.23. Cristal de NaI(TI), ligado à VFM através da SR, constituindo o detector DL2.

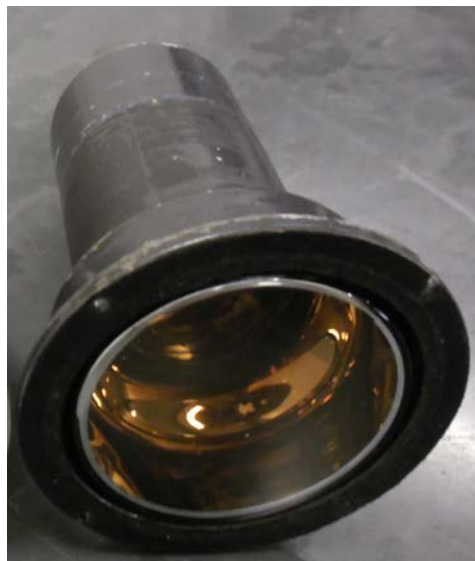


Fig. 4.24. VFM separada do cristal NaI(TI).

O sistema com a SR foi então montado conforme mostrado na Figura 4.23 e acoplado à parte eletrônica do sistema para verificação dos espectros das fontes radioativas, as mesmas utilizadas com o sistema convencional.

Como o sinal proveniente do detector DL2 apresentou inicialmente baixa resolução com o mesmo ganho usado nos testes com o detector DL1, foi necessário realizar novamente diversas combinações de ganhos até obter espectros mais significativos. Nessa montagem, a VFM trabalha com 1000,0 volts e o tempo de contagem mínimo para uma resposta satisfatória foi de 12 minutos para uma combinação mínima de ganho de 140 x 64.

Os espectros obtidos com o sistema com a SR são mostrados nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 para as fontes de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{60}\text{Co}$  e  $^{152}\text{Eu}$ , respectivamente, sendo que cada figura apresenta o espectro de BG, o espectro da fonte e o gráfico com os dois espectros anteriores. Os espectros do BG, fonte de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{60}\text{Co}$  e  $^{152}\text{Eu}$  foram todos obtidos com tempo de irradiação de 12 minutos.



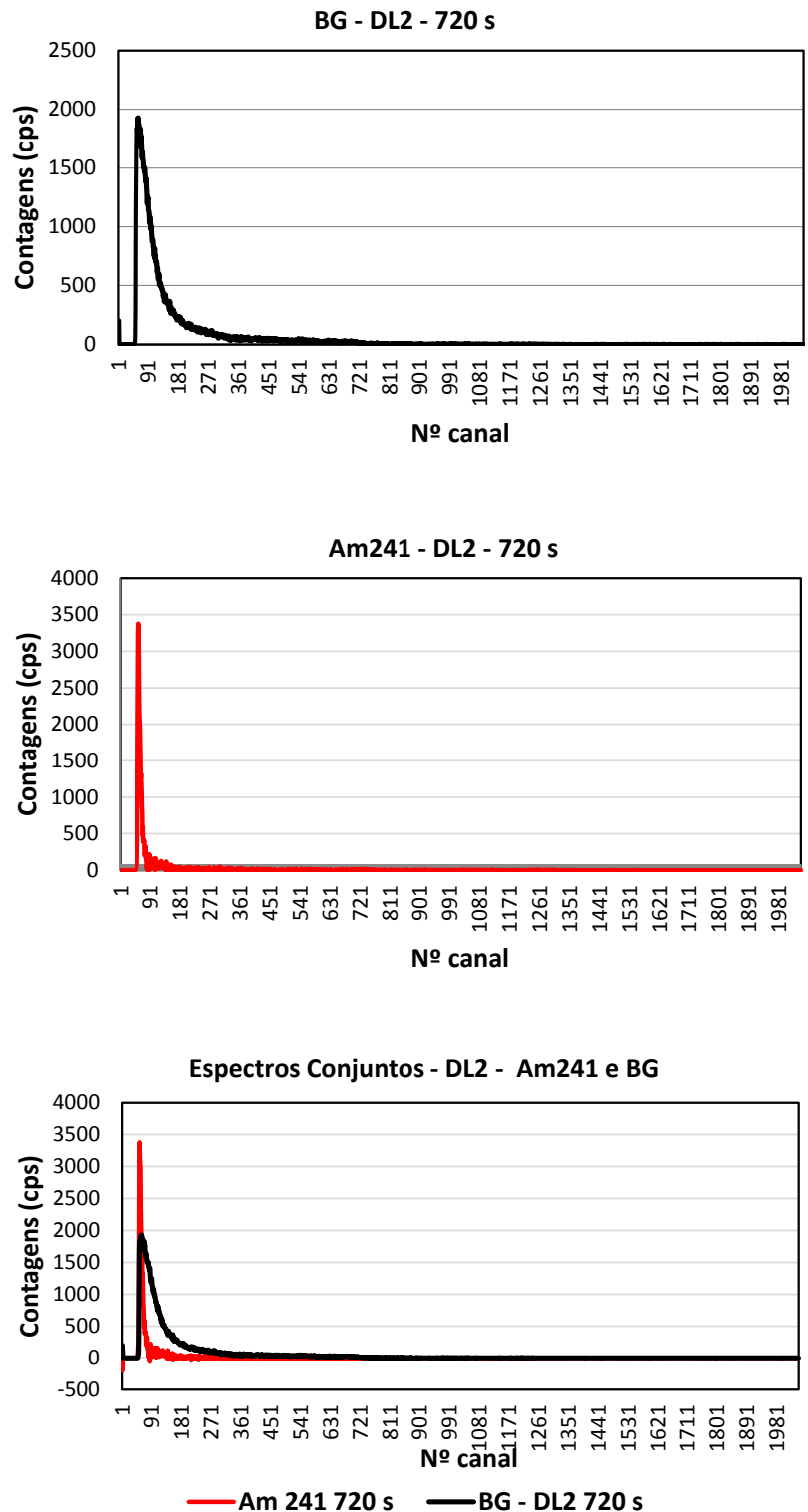


Fig. 4.25. Espectros do BG, fonte de  $^{241}\text{Am}$  e (BG e  $^{241}\text{Am}$ ) utilizando o detector DL2 no sistema com a SR; tempo de contagem: 720 s.

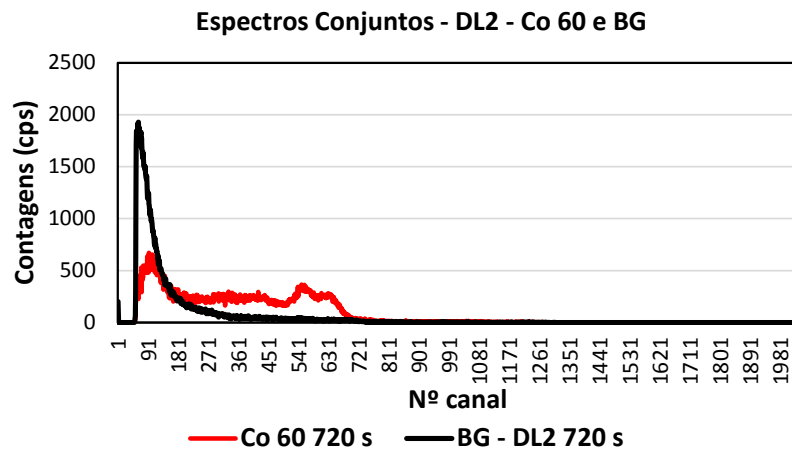
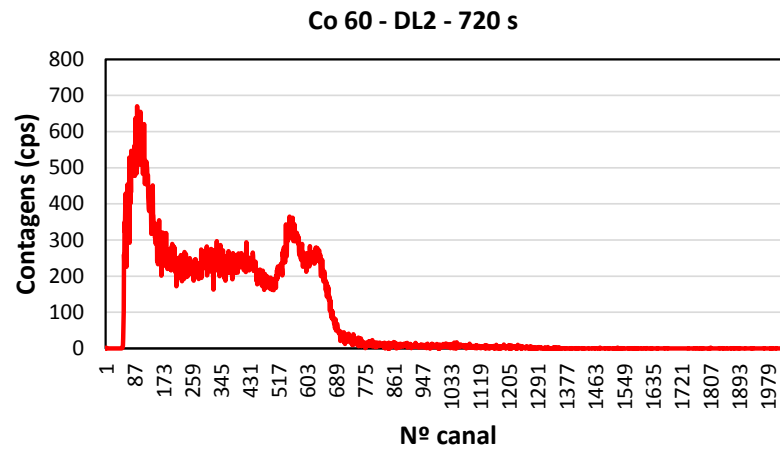
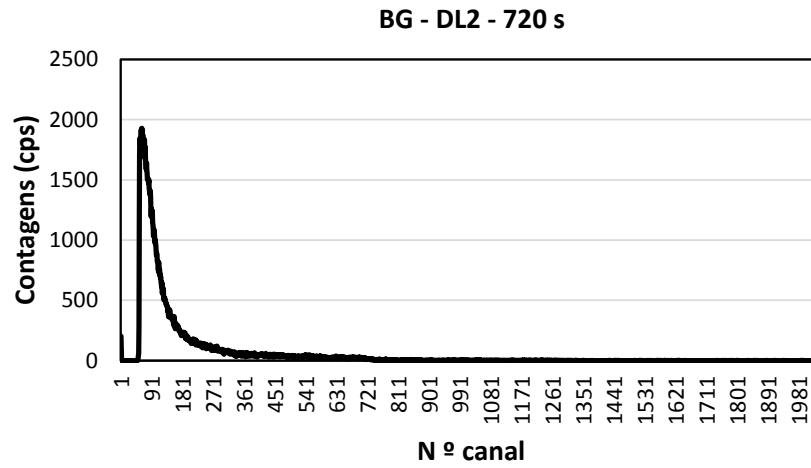


Fig. 4.26. Espectros do BG, fonte de  $^{60}\text{Co}$  e (BG e  $^{60}\text{Co}$ ) utilizando o detector DL2 no sistema com a SR; tempo de contagem: 720 s.

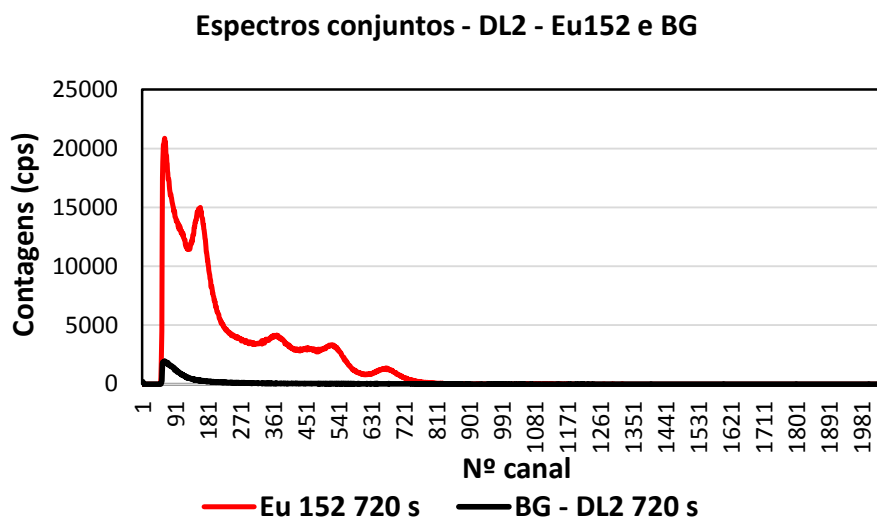
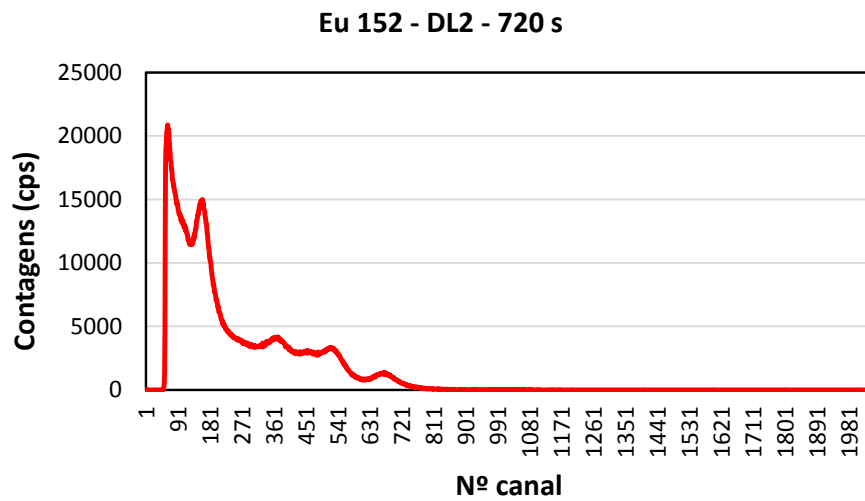
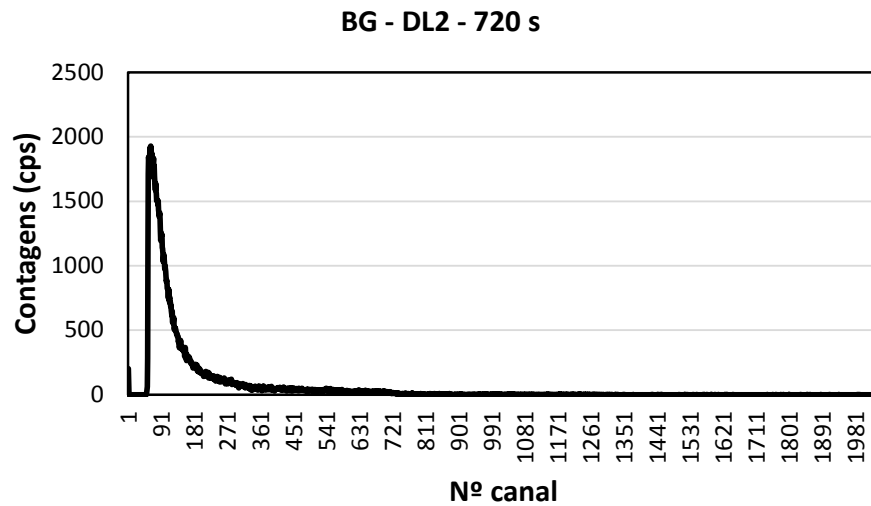


Fig. 4.27. Espectros do BG, fonte de  $^{152}\text{Eu}$  e (BG e  $^{152}\text{Eu}$ ) utilizando o detector DL2 no sistema com a SR; tempo de contagem: 720 s.

Comparando estes espectros (sistema com SR) com aqueles da sessão anterior (sistema convencional), é possível concluir que os espectros com o sistema com a SR apresentaram o mesmo comportamento, apesar das diferenças nas contagens e posição dos canais dos picos. Contudo, através de análise qualitativa, pode-se afirmar que a SR transmite o sinal que recebe e permite a identificação dos picos característicos das fontes padrão utilizadas; o objetivo principal foi alcançado.

As diferenças observadas entre os espectros obtidos nas duas montagens, convencional e com SR, se devem aos diferentes revestimentos e volumes sensíveis dos cristais de NaI(Tl) utilizados (DL1 e DL2), e às diferenças nas duas VFMs (configuração e número de dinodos em cada uma). Além disso, um aquecimento anormal da VFM no sistema com SR durante as medidas foi observado o que pode também ter afetado a resolução do detector o que obrigou a variação dos ganhos durante as medidas.

#### 4.4.3. Espectros de Raios X Obtidos no Sistema Convencional

Nesse teste, o detector DL1, montado no sistema convencional, foi irradiado com raios X de um aparelho portátil, da marca *GNATUS*, modelo *TIMEX-70* (70 kVp - 9 mA), em um tempo de 3 minutos e ganho de 20 x 8. Os resultados são apresentados na Figura 4.28. Como pode ser observado, o espectro obtido não corresponde exatamente ao esperado para raios X, podendo-se concluir que o DL1 não apresenta sensibilidade para este tipo de medida.

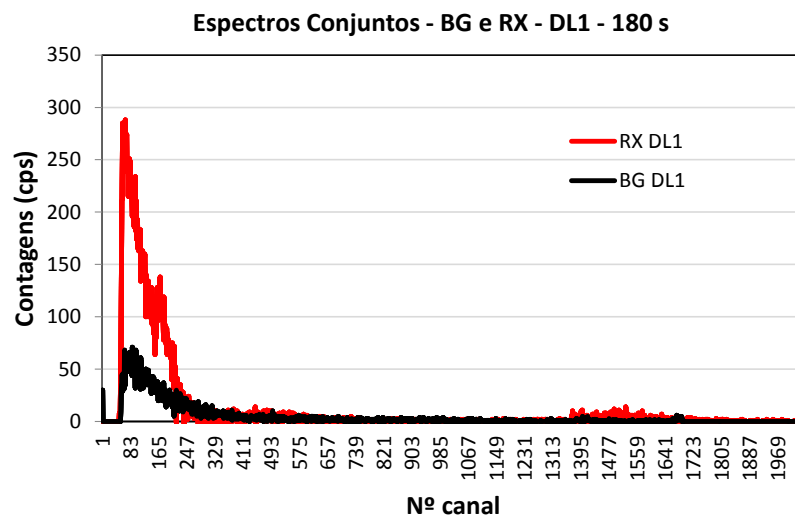
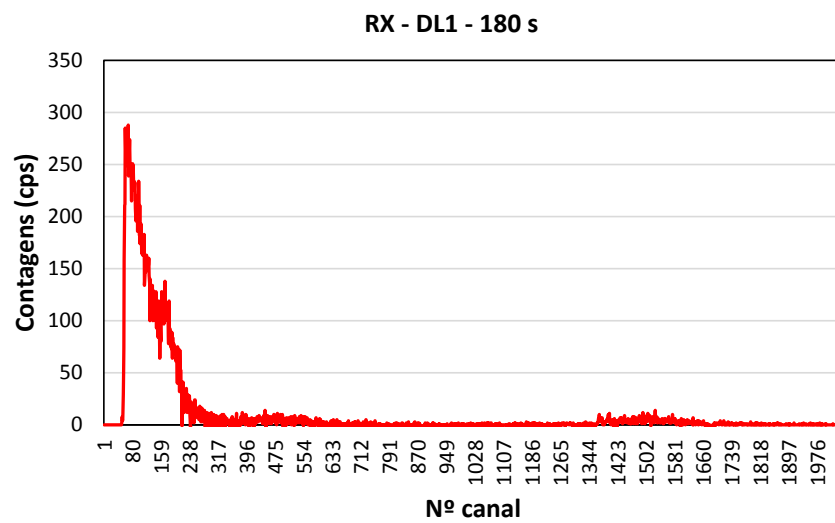
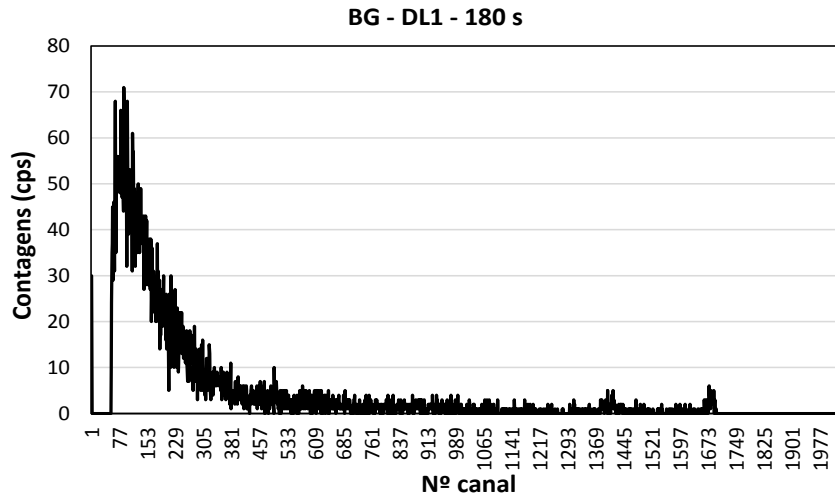


Fig. 4.28. Espectros do BG, raio X e (BG e raio X) utilizando o detector DL1 no sistema convencional; tempo de contagem: 180 s.

#### 4.4.4. Espectros de Raios X obtidos no com a SR

Da mesma forma que na medida anterior, o detector DL2, montado no sistema com a SR, foi irradiado com raios X do mesmo aparelho, em um tempo de 3 minutos e ganho de 20 x 8. Os resultados são apresentados na Figura 4.29. O espectro de raio X obtido com este detector no sistema com a SR apresentou comportamento mais próximo ao esperado. Isso se deve ao tipo de detector utilizado, pois o modelo DL2 possui sensibilidade para essas medidas. O sistema transmitiu o sinal até a válvula fotomultiplicadora mostrando que a SR funciona conforme esperado, apesar de o sistema precisar de alguns aprimoramentos tais como em relação ao acoplamento cristal-fibra óptica e fibra óptica-válvula fotomultiplicadora.

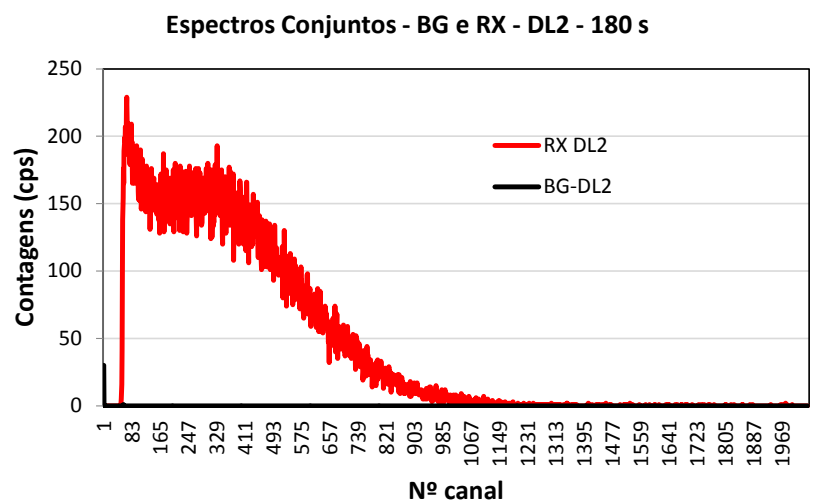
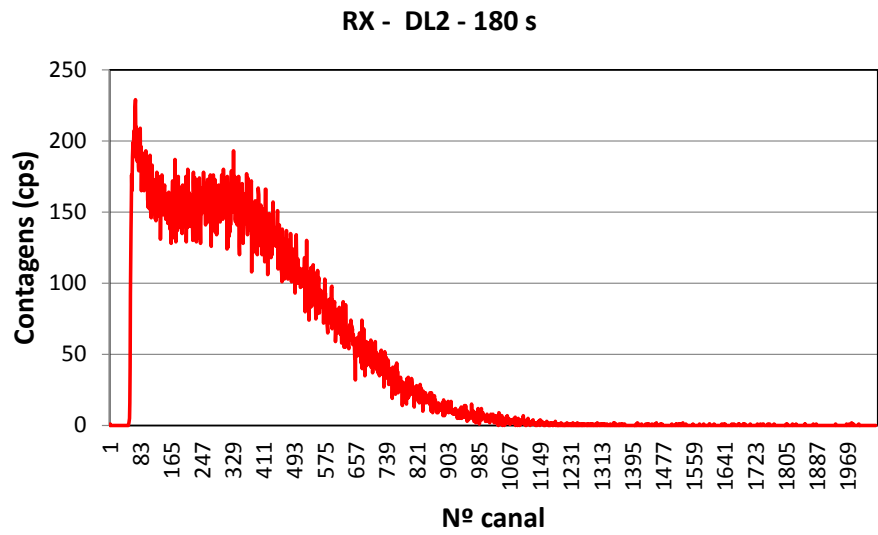
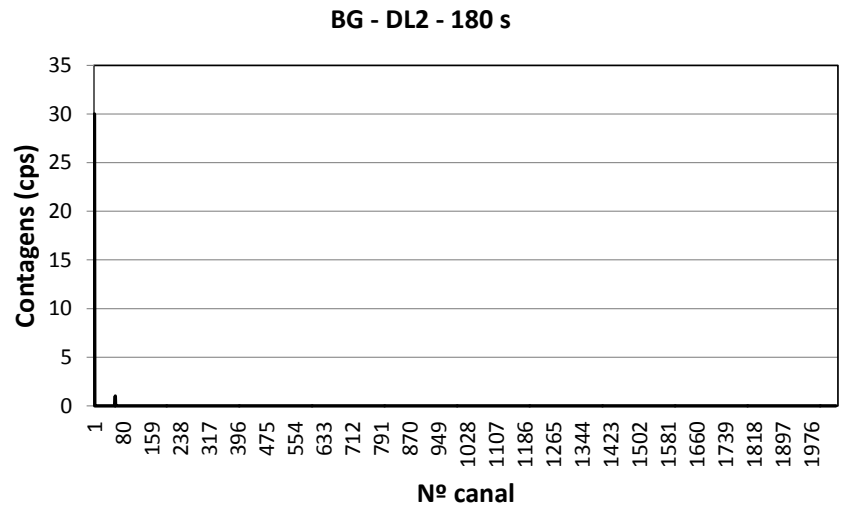


Fig. 4.29. Espectros do BG, raio X e (BG e raio X) utilizando o detector DL2 no sistema com a SR; tempo de contagem: 180 s.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Um sistema com SR utilizando um cabo de fibra óptica foi desenvolvido para ser utilizado com detectores de NaI(Tl) proporcionando o desacoplamento entre o cristal e a válvula fotomultiplicadora tornando o equipamento de detecção mais versátil. Foram realizados testes iniciais para verificação de funcionamento da SR utilizando, dentro do possível, a instrumentação disponível no LIN.

Grande parte do tempo dessa pesquisa foi utilizado nas fases de projeto, fabricação e importação de materiais. Os cones de acoplamento foram fabricados em alumínio por uma empresa particular. Da mesma forma, para obter lentes delgadas que se ajustassem adequadamente à janela do detector e à entrada da válvula fotomultiplicadora foi necessário uma fabricação especial.

O sistema com a SR funciona de acordo com o esperado tendo obtido resposta proporcional à intensidade dos raios X e ao tamanho do volume sensível do detector. Espectros foram obtidos a partir de três fontes radioativas do LIN usando o sistema convencional de detecção e o sistema com SR para fins comparativos. A análise qualitativa dos espectros obtidos mostrou a eficácia da SR na transmissão de sinais eletromagnéticos do cristal de NaI(Tl) até a válvula fotomultiplicadora. Em trabalhos futuros, uma calibração poderá ser realizada para a obtenção de espectros com melhor definição. Foi verificado que o sistema necessita ainda de alguns aprimoramentos tais como em relação ao acoplamento cristal-fibra óptica e fibra óptica-válvula fotomultiplicadora. Várias atividades futuras utilizando a SR são propostas:

- fazer testes de EDXRF em alvos de metais apropriados e utilizando as fontes radioativas do LIN;
- fazer testes para identificação de diversos materiais de interesse;
- pesquisar sondas com FO intercambiáveis cujos comprimentos de onda e abertura numérica sejam apropriados a cada tipo de cintilador e VFM selecionados para trabalhos ou pesquisas.

Parte dos resultados obtidos foi publicada em um artigo científico assim como apresentada em um congresso nacional e dois congressos internacionais. A Sonda



Remota projetada e desenvolvida encontra-se em processo de registro de patente na CTIT – Coordenadoria de Transferência de Inovação Tecnológica da UFMG.

Trabalhos Apresentados em Congressos:

1) Francisco Antônio B. Junior, Arno H. de Oliveira, Antonella L. Costa, **Conception and Construction of a Remote Probe for a Portable Spectrometer Using the Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Technique**, 9<sup>th</sup> International Topical Meeting on Industrial Radiation and Radioisotope Measurement Applications, Valencia (Spain), 6-11 July 2014

2) Francisco Antônio B. Junior, Arno H. de Oliveira, Antonella L. Costa, **Conception and Construction of a Remote Probe for a Portable Spectrometer Using the Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Technique**, 4<sup>th</sup> International Nuclear Chemistry Congress, Maresias, SP – Brazil, September 14 to 19, 2014

3) Francisco Antônio B. Junior, Arno H. de Oliveira, Antonella L. Costa, **Desenvolvimento de uma Sonda Remota para Uso em Espectroscopia Portátil**, II Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações, 7 a 9 de outubro de 2014, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

Artigo Publicado:

1) Francisco Antônio B. Junior, Arno H. de Oliveira, Antonella L. Costa, **Proposal of Optical Fiber use in a Portable Spectrometer**, Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, 2014, pp 31-33. Acessível em:

[http://www.jmest.org/browse\\_archive/volume-1-2014/October-2014-edition](http://www.jmest.org/browse_archive/volume-1-2014/October-2014-edition)

Processo de Registro de Patente:

Título da Invenção: Sonda Remota para uso em Espectroscopia Portátil

Data de submissão: julho/2014

Situação: Em processo de registro na CTIT – Coordenadoria de Transferência de Inovação Tecnológica da UFMG



## Referências Bibliográficas

- [1] Calza, C. “Desenvolvimento de sistema portátil de Fluorescência de raios X com aplicações em arqueometria”, Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2007).
- [2] Nascimento Filho, V. F. “Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)”, Dep. Ciências Exatas/ESALQ, Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA - julho/(1999).
- [3] Bortoleto, G. G. “Desenvolvimento de Métodos Analíticos Usando Espectrometria de Raios-X e Quimiometria”. Tese de Doutorado. Universidade de Campinas, SP (2007).
- [4] Manso, M. et al. “Portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and PIXE for elemental quantification of historical paper documents”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 298, 66–69 (2013).
- [5] Baldassarri, M. et al. “X-Ray Fluorescence Analysis of XII–XIV Century Italian Gold Coins”, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Archaeology, Article ID 519218, 6 pages (2014).
- [6] Carneiro, A. E. V. e Nascimento Filho, V. F. “Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia”, Scientia Agricola, 53 (1996).
- [7] Lakowicz, J. R. "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2ª ed. Kluwer-Plenum, New York (1999).
- [8] Powsner, R. A. and Powsner, E. R. “Essential Nuclear Medicine Physics”, Blackwell Publishing Ltd, Massachusetts, USA (2006).

- [9] Amptek K and L Emission Line Lookup Chart, disponível para acesso em [www.amptek.com](http://www.amptek.com) (2014).
- [10] Verma, H. R., "Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques", Springer Science & Business Media (2007).
- [11] Parreira, P. S. "Metodologia de EDXRF e Aplicações com um Sistema Portátil", Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, V. 10, nº 01, ISSN 2178-4507, Universidade Estadual de Londrina, junho (2006).
- [12] Knoll, G. F. "Radiation Detection and Measurement", 2ª ed., USA, John Wiley & Sons Press (1989).
- [13] Crouthamel, C. E., Adams, F., Dams, R. "Applied Gamma-Ray Spectrometry" (Google eBook), Elsevier (2013).
- [14] Tirello, R. A. "Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais", Revista CPC, São Paulo, n. 7, pp. 74-98, nov. 2008/abr. (2009).
- [15] Potts, P. J. & West, M. "Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis", RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (2008).
- [16] Neiva, A. C. "Montagem de um espectrômetro de fluorescência de raios X semi-portátil e sua utilização para análise de peças da coleção pré-hispânica do MAE-USP e de pigmentos de pinturas murais artísticas e ornamentais", Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil (2007).
- [17] Guilherme, A. "Montagem de um espectrômetro portátil para análise de Fluorescência de raios X". Dissertação de conclusão de curso, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, CFA (2006).

- [18] Calza, C., Pedreira, A., Lopes, R. T. "Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system", X-Ray Spectrometry, 38, 327-332 (2009).
- [19] Buzanich, G. et al. "Part II (Portable ART Analyzer) – Development of a XRF Spectrometer Adapted for the Study of Artwork in the Kunsthistorisches Museum, Vienna", X-Ray Spectrometry, 39, 98-102, (2010).
- [20] Pappalardo, L. et al. "Complementary use of PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in situ characterization of gemstones in museums", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section b, v. 239, 114-121 (2005).
- [21] Gazley, M. F. et al. "Application of portable X-ray fluorescence analyses to metabasalt stratigraphy, Plutonic Gold Mine, Western Australia", Journal of Geochemical Exploration, 110, 74–80, (2011).
- [22] Ardid, M. et al. "Comparison of Total-Reflection X Ray Fluorescence and Portable Energy Dispersive X Ray Fluorescence Spectrometers for Archeometry Studies", Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 59, 1581-1586 (2004).
- [23] Melquiades, F. L. et al. "Quantification of metals in river water using a portable EDXRF system", Applied Radiation and Isotopes, v. 69, n. 2, 327-333 (2011).
- [24] Caldas, P. S. A. "Sensores de Fluorescência em Fibra Óptica", Dissertação, Departamento de Física Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2003).
- [25] Bernal, A. S. et al., "Measurements of K X-ray fluorescence parameters", Am. J. Phys. 73(9), 883-887 (2005).
- [26] Baydas, E., Orhan-Oz, E., Buyukyildiz, M., "Measurements of K-shell fluorescence yields for Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni and Cu elements and their halogen compounds", Turk J Phys, vol. 33, 311-316 (2009).

- [27] Eisberg, R. e Resnick, R., Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, Editora Campus, Rio de Janeiro (1994).
- [28] Natalie, G. et al. “Applications of Optical Fibers to Spectroscopy: Detection of High Explosives and Other Threat Chemicals”, in Selected Topics on Optical Fiber Technology”, InTech (Ed.), ISBN: 978-953-51-0091-1, 511-544 (2012).
- [29] Yoo, W. J. et al. “Development of a scintillating fiber-optic dosimeter for measuring the entrance surface dose in diagnostic radiology”, Radiation Measurements, 48, 29-34 (2013).
- [30] Williams, G. V. M. and Raymond, S. G. “Fiber-optic-coupled  $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$  for remote radiation dosimetry”, Radiation Measurements, 46, 1099-1102 (2011).
- [31] Hecht, J. “City of Light: The Story of Fiber Optics”, Oxford University Press (1999).
- [32] Agrawal, G. P. “Fiber Optics Communication Systems”, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, The Institute of Optics University of Rochester, Rochester, New York (2002).
- [33] Hecht, E. “Óptica”, Fundação Calouste Gulbenkian, 2<sup>nd</sup> ed. (2002).
- [34] Halliday, D. e Resnick, R. “Fundamentos de Física – Ótica e Física Moderna”, V. 4, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., (1984), Rio de Janeiro, 4<sup>a</sup> ed. (1993).
- [35] Dogan, M. et al. “K shell X-ray fluorescence parameters of Co, Ni, Cu and Zn in phthalocyanine complexes”, Radiation Physics and Chemistry, 101, 30-35 (2014).
- [36] [http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works/x-ray-fluorescence-\(edxrf\)-overview](http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works/x-ray-fluorescence-(edxrf)-overview)
- [37] AXIL-QXAS software package, IAEA Laboratories, A-2444 Seibersdorf, Austria.
- [38] Innov-X Systems, the Innov-X Systems logo and the Omega Series are trademarks of Innov-X Systems, Inc. in the United States and/or other countries, [http://www.tal instruments.fr/telecharger/Omega\\_A4\\_v1c.pdf](http://www.tal instruments.fr/telecharger/Omega_A4_v1c.pdf).

[39] AMPTEK INC., USA, <http://www.amptek.com/pdf/xr100cr.pdf>

[40] Toma, H. E., "O Mundo Nanométrico: A dimensão do Novo Mundo", 2ª edição, São Paulo, Oficina de Textos (2004).

[41] McDonagh, C. et al., "Phase Fluorometric dissolved oxygen sensor", Sensors and Actuators B 74, 124-130 (2001).

[42] Meredith, W. J. and Massey, J. B. "Fundamental Physics of Radiology", John Wright & Sons LTda, Great Britain, p. 54, (1968).

[43] <http://www.canberra.com/products/default.asp>

[44] [http://www.vitae.net.br/?post\\_type=products&p=1559](http://www.vitae.net.br/?post_type=products&p=1559)

[45] Chaffee, C. D., "The Rewiring of America The Fiber Optics Revolution", Academic Press, INC., Orlando, Florida (1988).

[46] Curry, T. S. et al, "Christensen's physics diagnostic radiology", 4ªed. (1990).

[47] Wirth, A., "Tudo sobre Fibras Óticas – Teoria e Prática", Editora Alta Books, 1ª Ed., Rio de Janeiro (2002).

[48] Agrawal, G. P., "Fiber-Optic Communication Systems", 4ª Edição, Editora John Wiley & Sons, New Jersey (2010).

