

Desvendando a composição química de materiais a partir da técnica de fluorescência de raios-X

Uncovering the chemical composition of materials from the X-rays fluorescence technique

Marcelo Alberto Vieira de Macedo Junior¹, João Alberto Mesquita Pereira¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) - Campus Nilópolis

marcelomacedojr@gmail.com, jpereira.cefeteq@gmail.com

Resumo

Estudos envolvendo raios-X permeiam toda a Física Moderna. Desde a sua descoberta, o uso dessa radiação encontrou um grande número de aplicações em diversas áreas do conhecimento. A diversidade dessas aplicações cobre áreas muito distintas como arqueologia, artes, diagnósticos forenses, poluição atmosférica, medicina, ciência dos materiais, biologia e astronomia. Nossa instituição adquiriu em 2008 um aparelho didático para realização de experimentos utilizando raios-X. Neste trabalho, apresentamos a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), acessível a estudantes de graduação, como poderosa ferramenta utilizada na determinação da composição química de materiais. Dentre as diversas experiências realizadas com FRX, toma destaque a determinação da composição química das moedas do Real. Espectros de fluorescência foram obtidos para cada tipo de moeda. Com isso, pode-se determinar a composição das ligas metálicas que estão presentes nesses objetos de uso cotidiano.

Palavras-chave: Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Ensino de Física.

Abstract

Studies involving X-rays permeate all Modern Physics. Since its discovery, the usage of this radiation encountered a large number of applications in several areas of knowledge. The diversity of these applications covers many different areas such as archaeology, arts, forensic diagnosis, atmospheric pollution, medicine, materials science, biology and astronomy. Our institution acquired in 2008 a didactic apparatus to carry on experiments utilizing X-rays. In this work, we present the X-Ray Fluorescence technique (XRF), accessible to undergraduate students, as powerful tool utilized in the determination of the chemical composition of materials. Among the several experiments done with XRF, the determination of the chemical composition of coins of the Real, stands out. Fluorescence spectra were obtained for each kind of coin. Therefore, one can determine the composition of alloys that are present in these objects of everyday use.

Keywords: X-Rays, X-Rays Fluorescence, Physics Teaching.

Introdução

Desde a sua descoberta em 1895 (SEGRÈ, 2007), os raios-X têm encontrado um grande número de aplicações em diversas áreas do conhecimento como: arqueologia, artes, diagnósticos forenses, poluição atmosférica, medicina, ciência dos materiais, biologia e astronomia. Neste contexto interdisciplinar, torna-se necessário uma breve descrição de sua aplicabilidade nas áreas acima citadas.

Arqueologia - Questões acerca de onde, quando e por quem um objeto foi feito, tem sido objeto de discussão entre historiadores da arte, arqueólogos e conservadores. É a partir da identificação dos elementos que compõe os artefatos que se pode estimar, por exemplo, períodos históricos relativos aos objetos encontrados ou mesmo a localização geográfica onde eles foram produzidos (KATSANOS, 1986) (MANTLER e SCHREINER, 2000).

Artes - Pinturas são freqüentemente submetidas aos raios-X para revelar esboços e características necessárias para trabalhos de restauração. Além disso, a determinação da composição química por análise de fluorescência de raios-X, pode determinar a autenticidade de uma obra. Para se ter uma idéia da importância dessa aplicação, basta observar que o tráfico de obras de arte ocupa a terceira posição depois do tráfico de drogas e tráfico de armas na lista de atividades ilícitas da Interpol. Os principais países afetados por esta prática são: França, Polônia, Rússia, Alemanha e Itália. Os tipos de objetos roubados variam de país para país. Geralmente pinturas, esculturas, estátuas e itens religiosos são preferências. A determinação dos elementos químicos constituintes dos pigmentos das tintas também é de igual importância para o trabalho de investigação da Interpol (INTERPOL, 2011) (KATSANOS, 1986) (MANTLER e SCHREINER, 2000) (PESSANHA *et al*, 2008).

Diagnósticos forenses - Uma das aplicações mais comuns dos raios-X em diagnósticos forenses é em crimes de falsificação de documentos. A análise de tintas de caneta utilizadas para assinatura de documentos possibilita a identificação de documentos falsos a partir da comparação dos elementos químicos presentes na amostra de tintas do documento supostamente falso e do original (INTERPOL, 2011).

Poluição atmosférica - A qualidade do ar está diretamente ligada à qualidade de vida da sociedade. Nos últimos anos vários episódios de poluição nos grandes centros urbanos, bem como as doenças causadas pela baixa qualidade do ar têm feito com que órgãos governamentais estabeleçam padrões de qualidade do ar e mecanismos de controle para a emissão de gases na atmosfera. A aplicação dos raios-X possibilita a determinação dos elementos químicos pesados presentes no ar auxiliando na manutenção dos padrões de qualidade do ar exigidas pelo governo (TABACNIKS, ORSINI e ARTAXO, 1987).

Medicina - Os raios-X encontram diversas aplicações em medicina utilizando como base para diagnóstico as radiografias. Os raios-X quando aplicados nos ossos possibilitam a identificação de fraturas, tumores, distúrbios de crescimento e postura. Nos pulmões, pode flagrar da pneumonia ao câncer. Em caso de ferimentos por arma de fogo, as radiografias são capazes de identificar a localização do projétil no corpo. Para os dentistas, é um recurso fundamental para identificação de cáries. Na densitometria óssea, os raios-X detectam a falta de mineral nos ossos, auxiliando no diagnóstico da osteoporose. Na radiografia contrastada, é possível diferenciar tecidos de diferentes características, tais como músculos e vasos sanguíneos, usando-se elementos de elevado número atômico como iodo ou bário (FRANCIS, AVIV e DICK, 1999).

Ciência dos materiais - Na indústria os raios-X são utilizados no exame de fraturas de peças, condições de fundição, além de outros empregos correlatos (CALLISTER e RETHWISCH, 2010).

Biologia - Os raios-X encontram diversas aplicações em biologia como cristalografia de proteínas, estudos de cristalização em polímeros sintéticos e sistemas biológicos incluindo colágeno, além de sua aplicação na microscopia eletrônica (MICHETTE e BUCKLEY, 1993). Foi através de um estudo de difração de raios-X que a estrutura de dupla hélice da molécula de DNA foi elucidada gerando enormes avanços para a biologia, dando origem a novos campos de estudo como Biotecnologia e Engenharia Genética (WATSON e BERRY, 2005).

Astronomia - Nem todos os objetos celestes podem ser observados a olho nu, mesmo com poderosos telescópios ópticos. Muitas fontes astronômicas emitem radiação em várias faixas do espectro eletromagnético como radiação infravermelha, ultravioleta, raios-X e ainda raios- γ . Detectores de raios-X situados abaixo da atmosfera terrestre são incapazes de detectar tal radiação, pois a radiação vinda do espaço interestelar é muito atenuada pela atmosfera terrestre. Para tanto, torna-se necessário a utilização de detectores de raios-X em balões atmosféricos e satélites colocados em órbita da Terra. A partir deste momento surge um novo ramo da astronomia observacional conhecido como Astronomia de Raios-X (MICHETTE e BUCKLEY, 1993) (NASA, 2010).

Dentre as diversas técnicas que utilizam raios-X toma destaque a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), importante aliada na determinação da composição química de materiais. Neste trabalho, essa técnica é ilustrada através do estudo da fluorescência de moedas do real. Os elementos presentes nas diversas moedas foram determinados a partir de espectros de raios-X. Pôde-se então comparar os resultados da análise de laboratório com dados fornecidos pelo Banco Central do Brasil sobre a composição das ligas metálicas utilizadas na fabricação das moedas.

Processos de emissão e fluorescência de raios-X

Os raios-X são produzidos em dois principais tipos de processos: aceleração de partículas carregadas (usualmente elétrons) ou ionização de camada interna seguida de uma transição eletrônica (MICHETTE e BUCKLEY, 1993) (EISBERG e RESNICK, 1994). Exemplos do primeiro tipo são: a radiação síncrotron (partículas carregadas relativísticas viajando em caminhos curvos mantidos por campos magnéticos) e o bremsstrahlung (elétrons desacelerados por colisões com núcleos pesados) que podem ser explicados de acordo com Física Clássica (ver figura 1). O segundo tipo de processo pode ser explicado somente pela Física Quântica, base do presente trabalho (ver figura 2) (MICHETTE e BUCKLEY, 1993).

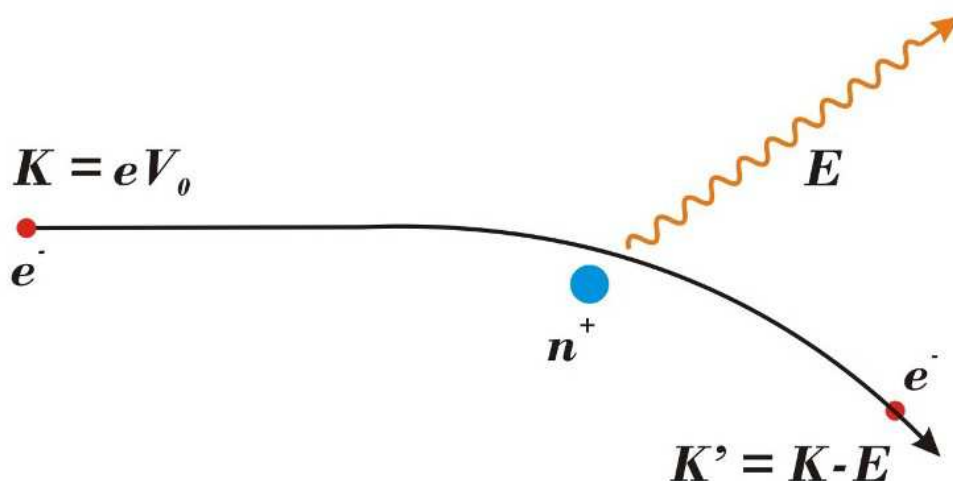


Figura 1: Mecanismo bremsstrahlung de emissão de raios-X.

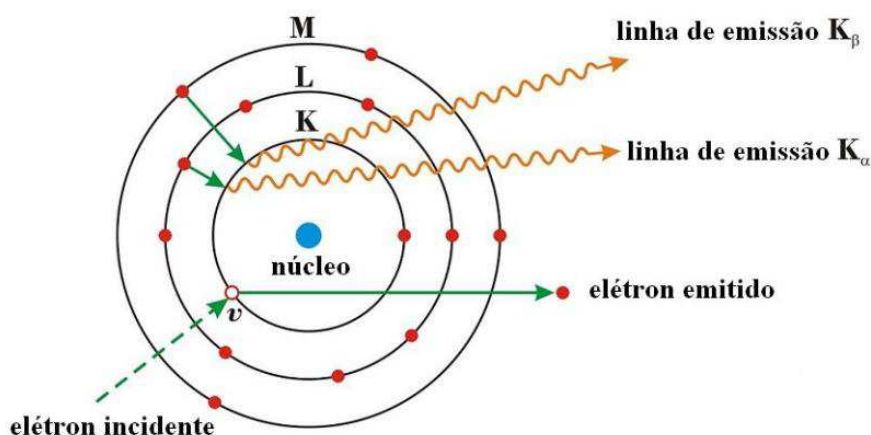


Figura 2: Mecanismo quântico de emissão de raios-X.

A região do espectro eletromagnético convencionalmente representado pelos raios-X possui comprimentos de onda de intervalo: $\lambda \approx 0,01 - 10 \text{ nm}$ (MICHETTE e BUCKLEY, 1993). A energia dos raios-X, E , está associada ao seu comprimento de onda, λ , através da relação

$$E = hc/\lambda \quad (1)$$

Onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz (EISBERG e RESNICK, 1994).

O mecanismo quântico para a emissão de raios-X se dá pela interação dos elétrons incidentes com os elétrons de camada interna dos átomos que compõem o material do anodo do tubo. Se a energia cinética do elétron incidente for maior do que a energia de ionização de uma das camadas do átomo (camada K no exemplo da figura 2), a colisão elétron-elétron causa a emissão do elétron do átomo deixando-o ionizado com uma vacância (v) em sua camada interna. De forma a diminuir a energia do sistema, um elétron de uma camada superior (L ou M) salta para uma camada interna e o excesso de energia é emitido na forma de um fóton de raios-X. Assim, o fóton de raios-X emitido pelo anodo é característico de seu material constituinte, no caso, molibdênio (Mo). A energia do fóton emitido é igual à diferença entre as energias dos níveis final e inicial do elétron que decai. Nos dois casos mostrados na figura 2 tem-se:

$$E(K_\alpha) = E_L - E_K \text{ e } E(K_\beta) = E_M - E_K \quad (2)$$

Assim, um tubo de raios-X produz uma “luz” poli-cromática com intensidades variáveis. O perfil de intensidades é dado por um fundo de bremsstrahlung com picos de intensidade nos comprimentos de onda correspondentes às energias de emissão dos átomos que constituem o anodo do tubo em questão (figura 3). A utilização de filtros pode ser conveniente para reduzir o número de comprimentos de onda que atingirão a amostra. Nos experimentos feitos nesse trabalho foi utilizada uma janela de zircônio (Zr). Os raios-X provenientes do Mo existente no tubo passam pela janela de Zr antes de seguir para a amostra. O que ocorre nessa janela é um processo similar ao da ionização de camada interna pela colisão de elétrons supracitada. A diferença entre os dois processos é que a vacância na camada interna do Zr é produzida pelos raios-X vindos do Mo . Nesse processo, não há o bremsstrahlung de maneira que após a

passagem do feixe de raios-X pela janela de Zr, a composição espectral da “luz” será aquela correspondente à dos átomos de Zr sem o fundo de bremsstrahlung.

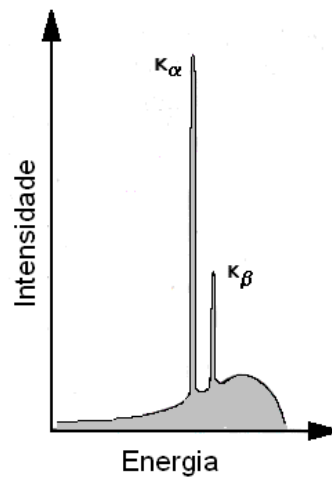


Figura 3: Gráfico esquemático da radiação emitida por um tubo de raios-X.

A amostra recebe então os raios X do Zr e emite novos fótons de raios-X com energias que dependem dos vários elementos ali presentes. Um detector de estado sólido, devidamente posicionado, recebe a radiação proveniente da amostra e mede a energia dos fótons de raios-X emitidos pela amostra produzindo um espectro característico da radiação num computador de aquisição de dados. A figura 5 ilustra este procedimento.

A figura 4 mostra um esquema do aparelho de raios-X usado nas experiências. O tubo de raios-X em (A) é composto por uma câmara em alto vácuo que comporta um filamento f , aterrado, e por um anodo metálico de Mo onde se aplica uma alta tensão V_0 . A passagem de corrente pelo filamento faz com que ele se aqueça e conseqüentemente libere elétrons para o vácuo. Estes elétrons são acelerados pelo campo elétrico existente entre o filamento e o anodo, colidindo com os átomos do material do anodo.

Os raios-X provenientes do Mo, raios-X (Mo), incidem em um filtro constituído de Zr, são absorvidos e reemitidos como raios-X de Zr, raios-X (Zr). Os fótons de raios-X (Zr) incidem sobre a amostra alvo e interagem por efeito fotoelétrico com os elétrons de camada interna dos átomos que compõe o material. O resultado dessa interação é a ionização de camada interna seguida de uma transição eletrônica. O fóton de raios-X emitido por essa transição, raios-X (W), é característico do elemento químico (W) que a produziu.

Uma vez que os níveis de energia de um átomo são quantizados e dependem do número atômico do átomo, Z , a energia dos fótons criados por este mecanismo é discreta de forma que um espectro de linhas é formado. Estas linhas recebem uma nomenclatura da forma Y_ξ onde Y corresponde à camada onde a vacância é produzida, e o índice grego ξ , corresponde ao número de camadas do salto realizado pelo elétron que preenche a vacância. Assim, $\xi = \alpha$ corresponde a um salto de 1 camada, $\xi = \beta$ corresponde a um salto de 2 camadas, $\xi = \gamma$ corresponde a um salto de 3 camadas etc. Um raio-X K_β corresponde à uma ionização da camada K seguida do decaimento de um elétron da camada M e um raio-X L_α corresponde à uma ionização da camada L seguida do decaimento de um elétron da camada M .

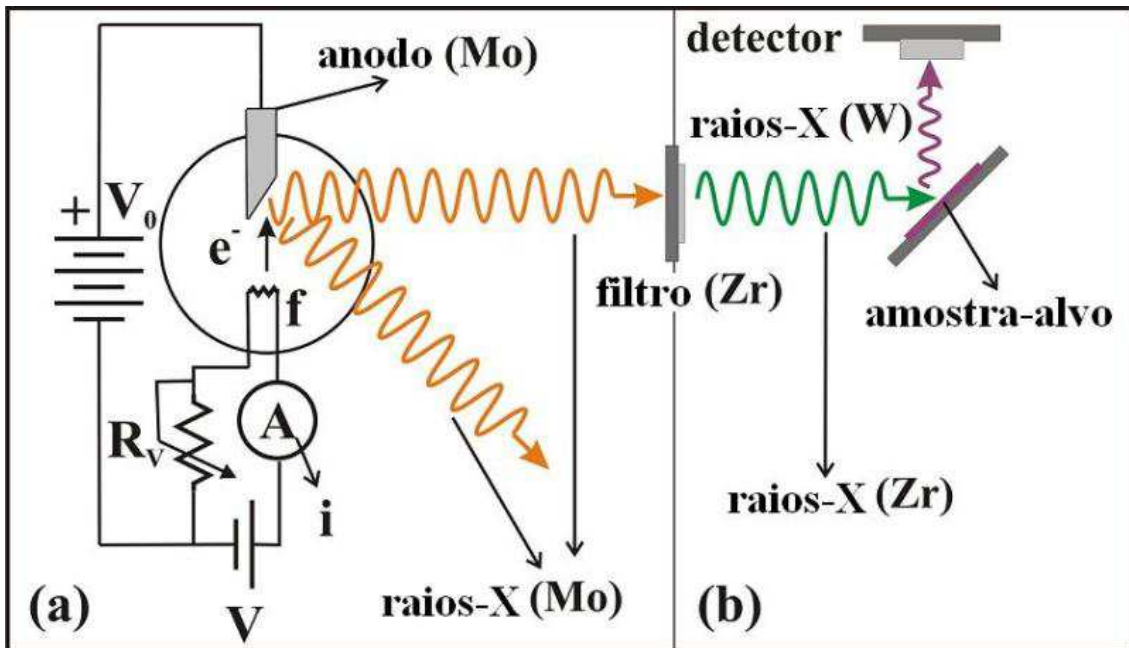


Figura 4: Diagrama esquemático de funcionamento do aparelho de raios-X utilizado nas experiências. Em (A) o tubo de raios-X e em (B) o mecanismo da técnica de FRX.

Amostras para análise

As amostras utilizadas para análise foram moedas de diversos valores do Real por serem de fácil acesso e uso cotidiano.

Na fabricação de dinheiro é indispensável que algumas medidas de segurança e qualidade sejam tomadas para que a sociedade possa usá-lo da melhor forma. Por exemplo, o dinheiro deve ser de difícil falsificação — por isso que no caso das moedas existe o processo de cunhagem —, deve ser facilmente transportado e ter durabilidade. Assim, o uso de metais ou ligas metálicas em moedas foi muito difundido para esta finalidade, pois permite ser transportado em pequenos discos, é suficientemente maleável ao processo de cunhagem e possibilita a criação de ligas metálicas realçando determinadas propriedades físicas e químicas como dureza e resistência a corrosão.

Nas figuras 5 (a) e (b) são mostrados espectros de fluorescência obtidos pela análise dos materiais: placa de ferro (Fe) — que acompanhou o equipamento em sua compra — e placa de circuito impresso — onde o elemento cobre (Cu) é predominante —. Como as energias dos raios-X emitidas por estes elementos são conhecidas, é possível realizar uma calibração gerando uma equação de conversão entre canal e energia (tabela 1).

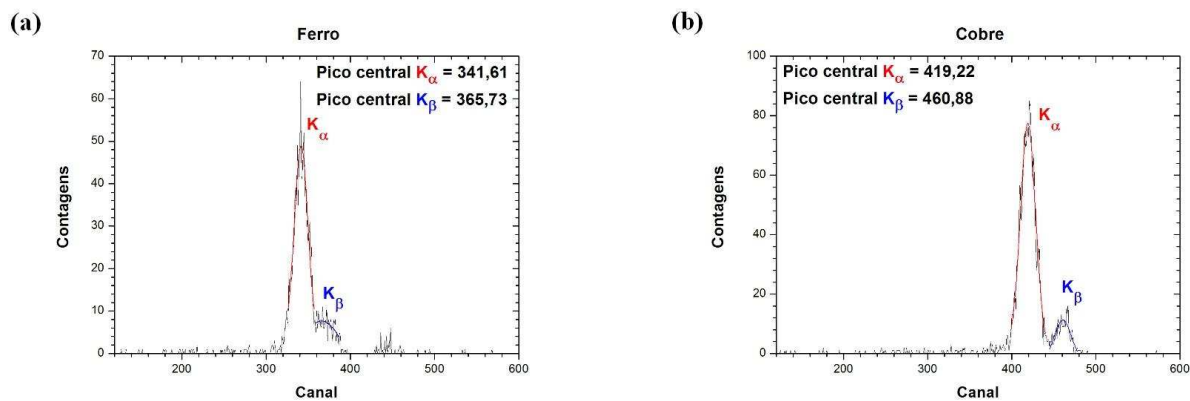
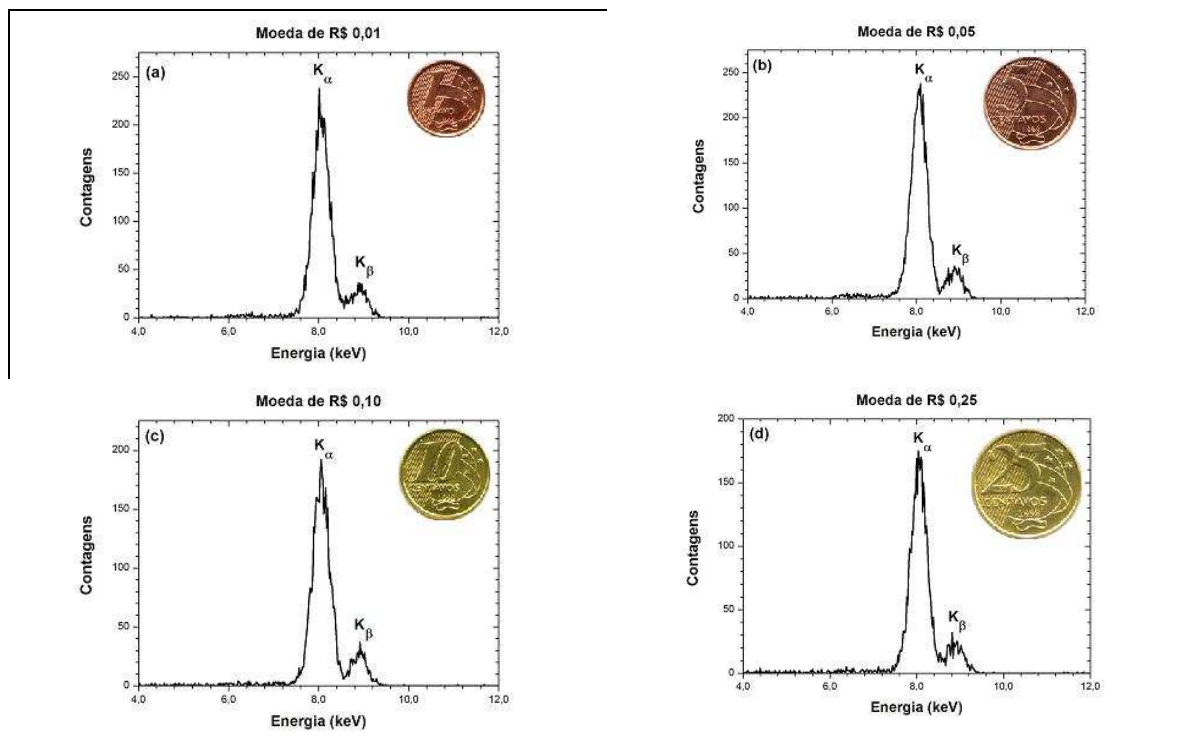


Figura 5: Espectros emitidos pela placa de ferro em (a) e pela placa de circuito impresso em (b).

Camada eletrônica	Energia (eV)	Canal
K_{α} (Fe)	6403,84	341,61
K_{β} (Fe)	7057,98	365,73
K_{α} (Cu)	8047,78	419,22
K_{β} (Cu)	8905,29	460,88

Tabela 1: Tabela contendo canal central de cada linha espectral com seus respectivos valores de energia. A conversão entre canal e energia, em eV, é dada por $E = 20,48 \cdot Canal - 523,83$.



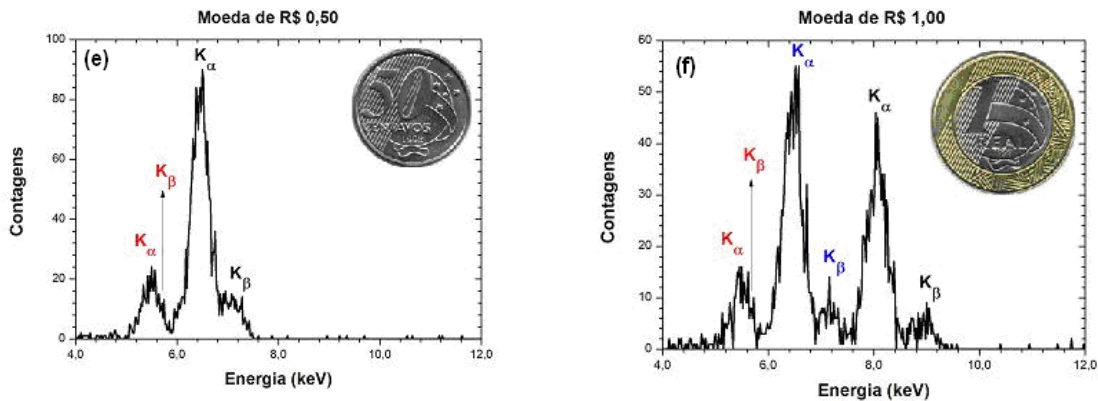


Figura 6: Espectros de raios-X emitidos pelas moedas de seguintes valores: (a) R\$ 0,01, (b) R\$ 0,05, (c) R\$ 0,10, (d) R\$ 0,25, (e) R\$ 0,50 e (f) R\$ 1,00. O elemento que predomina nas moedas de R\$ 0,01, R\$ 0,05, R\$ 0,10 e R\$ 0,25 é o cobre, como pode ser visto nas figuras (a), (b), (c) e (d). A moeda de RS 0,50 apresenta os elementos cromo e ferro, como mostrado na figura (e). Na moeda de R\$ 1,00 são encontrados os elementos cromo, ferro e cobre, observado na figura (f).

A localização dos picos K_{α} e K_{β} das duas amostras no espectro pode ser obtida usando uma planilha de dados. Pode-se observar nas figuras 5a e 5b que a energia dos raios-X do cobre (à direita do valor 400) são mais altas que aquelas do Ferro (à esquerda do valor 400). Pode-se então determinar uma relação linear para o cálculo da energia dos raios-X emitidas pelas amostras que se deseja analisar.

Resultados e discussão

As figuras 6 (a)-(f) ilustram resultados obtidos quando moedas de diversos valores são usadas como amostras. Os espectros das moedas já estão convertidos em energia e assim podem ser identificados os elementos predominantes presentes nas moedas como: cobre (Cu), ferro (Fe) e cromo (Cr). Sabe-se que as moedas de R\$ 0,01 e R\$ 0,05 são folheadas com cobre (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2009). Assim, nas figuras 5 (a) e (b) são mostrados espectros de fluorescência referentes às suas linhas K_{α} e K_{β} . Já as moedas de R\$ 0,10 e R\$ 0,25 são revestidas com bronze (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2009), que é uma liga que possui como base o cobre e o estanho. O cobre é muito bem identificado nos espectros das figuras 6 (c) e (d) com suas linhas K_{α} e K_{β} , porém, o mesmo não acontece com o estanho (Sn). A energia necessária para ionizar a camada K do estanho é de aproximadamente 30 keV enquanto para a camada L são necessários 4,5 keV. Os raios-X incidentes nas amostras são raios-X característicos do zircônio (ver figura 4), onde suas energias são: 15,8 keV para o K_{α} e 17,7 keV para o K_{β} . Assim, os raios-X (Zr) são incapazes de ionizar a camada K do estanho, e suas linhas K_{α} e K_{β} não são evidenciadas no espectro. A linha L_{α} do estanho (em 3,4 keV) poderia ser identificada, porém a fluorescência da camada L é bem menos intensa (cerca de 5% em relação a da camada K). A solução seria obter um número maior de contagens nos espectros ou obter um tubo de raios-X mais potente. As moedas de R\$ 0,50 são feitas de aço inox. Existe uma grande variedade de aços inoxidáveis com diferentes tipos de ligas para os mais variados propósitos. Invariavelmente, os aços são compostos de ferro com uma baixa percentagem de carbono e ainda de outros elementos. Nas figuras 6 (e) e (f) aparece uma linha identificada como K_{α} do cromo e a linha K_{β} deste elemento está superposta com a K_{α} do ferro. Isso indica ser o aço cromado a liga de fabricação dessa moeda. Isso se justifica, pois quando em contato com o ar, o cromo fica oxidado criando uma película (ou filme fino) de óxido de cromo na superfície do material. Esta película, comumente referida com óxido nativo, tem a propriedade de ser muito resistente à corrosão sendo então natural a escolha desse material para a confecção de moedas. No espectro de raios-X da moeda de R\$ 1,00 (ver figura 6f) aparecem naturalmente todos os elementos já citados uma vez que seu núcleo é formado pelo

mesmo material da moeda de R\$ 0,50 e sua borda pelo mesmo material das moedas de R\$ 0,10 e R\$ 0,25.

Conclusão

É vasto o campo de aplicação dos raios-X, em especial, da técnica de FRX na sociedade moderna. É neste ponto que a interseção entre Física Moderna e as demais Ciências Básicas torna-se importante. O conteúdo aqui apresentado pode tornar-se objeto de discussão por estudantes de diferentes cursos de graduação como Química e Biologia. É ainda um bom exemplo de aplicação de tópicos constituintes da nossa Ciência Moderna a partir de um ponto de vista interdisciplinar.

Referências

BANCO CENTRAL DO BRASIL. 2 família - aço inox. **Banco Central do Brasil**, 2009. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br/?MOEDAFAM2>>. Acesso em: 6 Julho 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8ª. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica**. 9ª. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1994.

FRANCIS, I. S.; AVIV, R. I.; DICK, E. **Fundamental aspects of radiology: a revision guide for the part 1 FRCR**. London: Remedica Publishing, 1999.

INTERPOL. Stolen works of arts - frequently asked questions. **Interpol**, 2011. Disponível em: <<http://www.interpol.int/Public/WorkOfArt/woafaq.asp>>. Acesso em: 12 maio 2011.

KATSANOS, A. A. Applications of ion beam analysis in archaeology and the arts. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 14, n. 1, 1986. p. 82-85.

MANTLER, M.; SCHREINER, M. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. **X-Ray Spectrometry**, v. 29, 2000. p. 3-17.

MICHETTE, A. G.; BUCKLEY, C. J. **X-ray science and technology**. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1993.

NASA. Welcome to the world of x-ray astronomy. **Nasa Goddard Space Flight Center**, 2010. Disponível em: <http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/science/known_11/history1_xray.html>. Acesso em: 6 Julho 2011.

PESSANHA, S. et al. X-ray fluorescence applications to art and cultural heritage: study of a japanese print. **Spectroscopy Europe**, v. 20, n. 6, 2008. p. 9-11.

SEGRÈ, E. **From x-rays to quarks: modern physicists and their discoveries**. Mineola: Dover Publications, 2007.

TABACNIKS, M.; ORSINI, C.; ARTAXO, P. Pixe analysis for air pollution source apportionment in urban areas of Brazil. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 22, n. 1-3, 1987. p. 315-318.

WATSON, J. D.; BERRY, A. **DNA: o segredo da vida**. São Paulo: Companhia das Letras, 2005.