

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA MÉDICA

Micaela Lambru Egito

**ESTUDO COMPARATIVO DE DUAS TÉCNICAS DE ANÁLISE BASEADAS EM
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA APLICAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE
IMPLANTES**

Rio de Janeiro

2017

Micaela Lambru Egito

**ESTUDO COMPARATIVO DE DUAS TÉCNICAS DE ANÁLISE BASEADAS EM
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA APLICAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE
IMPLANTES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado ao Instituto de Física da Universidade
Federal do Rio de Janeiro como requisito para a
obtenção do título de Bacharel em Física Médica.

Orientador: Prof. Dr. Odair Dias Gonçalves

Rio de Janeiro

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Inserir aqui a Ficha Catalográfica

Micaela Lambru Egito

**ESTUDO COMPARATIVO DE DUAS TÉCNICAS DE ANÁLISE BASEADAS EM
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA APLICAÇÃO NA CARACTERIZAÇÃO DE
IMPLANTES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Física da
Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para a obtenção do título de Bacharel
em Física Médica

Aprovado em: ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Hugo Milward Riani de Luna – Instituto de Física – UFRJ

Dra. Lúcia Helena Coutinho – Instituto de Física – UFRJ

Dra. Sônia Groisman – Faculdade de Odontologia – UFRJ

Prof. Dr. Odair Dias Gonçalves – Instituto de Física – UFRJ (orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha família cuja dedicação e apoio me permitiram chegar até aqui. Especialmente à minha mãe, Yarodara, ao meu irmão, Antonio, e aos meus avós, Nair e Eduardo, pelo amor e apoio incondicional que sempre me deram e por sempre confiarem em mim. E, por serem minha maior fonte de motivação e incentivo durante esses anos de faculdade.

Agradeço ao meu namorado, Ali, pois apesar da distância, sempre estive ao meu lado me dando suporte, me motivando a continuar e me dando motivos para sorrir. Obrigada por dividir esses momentos comigo, pela compreensão e carinho.

Agradeço aos amigos que fiz na UFRJ durante todo este tempo. Obrigada por todos os momentos de alegria e frustrações que passamos juntos. Estes foram essenciais para que essa jornada na faculdade se tornasse mais leve. Levarei nossos momentos juntos para toda vida.

Agradeço também às minhas amigas do colégio que acompanharam toda a minha trajetória, desde a escolha do curso até agora. Obrigada por todo o apoio e amizade.

Agradeço aos meus amigos do intercâmbio, que estiveram comigo durante um ano e se tornaram minha segunda família.

Agradeço ao meu coordenador e orientador, Odair Dias Gonçalves, pois teve papel fundamental no meu aprimoramento como aluna e como pessoa. Obrigada por ter aceitado o desafio de ser meu orientador, por todo o tempo disponibilizado, pelo apoio e confiança no meu potencial.

Agradeço todos aqueles que fizeram parte da realização deste projeto. Ao professor Gerson de Souza, por permitir o uso do equipamento e à Joselaine Cáceres González, pela orientação na operação do equipamento e valiosas sugestões. Agradeço também à Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira, pelo tempo disponibilizado e pela ajuda.

Agradeço aos professores que fizeram parte da minha trajetória educacional e proporcionaram um ensino excelente para a minha formação.

Por fim, agradeço todos que direta ou indiretamente contribuíram e fizeram parte da minha jornada.

RESUMO

A implantodontia é uma área de extrema importância na atualidade. No Brasil são feitas 2,5 milhões de implantações por ano. Entretanto, a taxa de insucesso da osseointegração dos implantes dentários varia entre 1,5-3,5%, tendo sido reportado na literatura em até 10%. O insucesso pode estar relacionado com a composição química da superfície de implantes e por isso há um grande interesse na caracterização química dos mesmos. Uma revisão da literatura disponível sobre a caracterização química de implantes dentários evidenciou a falta de padronização com que as análises são realizadas. A fluorescência de raios-X é utilizada para análise química de amostras por ser um método direto, rápido, necessitando de pouco ou nenhum tratamento químico prévio. O objetivo deste estudo é investigar a influência de diversos parâmetros na análise química de duas técnicas que fazem uso de fluorescência de raios-X, uma por dispersão de energia (EDXRF) e outra por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) utilizando-se latão na forma de 2 discos, limalha e 3 cilindros com dimensões similares ao de um implante dentário. Os parâmetros testados no WDXRF foram: dependência geométrica, posição da amostra no porta-amostras e limpeza de superfície. Já no EDXRF foram testados a região da análise, a dependência geométrica, limpeza da superfície, a variação do resultado de medidas em função do tempo e a adsorção de elementos na superfície. Os resultados mostraram que diversos fatores podem afetar os resultados obtidos nos equipamentos utilizados. Conclui-se que há necessidade de padronização dos procedimentos e equipamentos utilizados na caracterização química de implantes, associada a uma cuidadosa escolha do equipamento em função da informação desejada, permitindo assim a intercomparação entre os estudos.

Palavras-chave: WDXRF, EDXRF, análise química, implantes dentários, validação da metodologia.

ABSTRACT

Implantology is an area of extreme importance nowadays. In Brazil, 2.5 million implantations are made per year. However, the reported failure rate of dental implants varies between 1.5-3.5%. Values as high as 10% have been reported. The failure may be related to the chemical composition of the implants, especially on the surface, highly motivating the implant's chemical characterization. A review of the available literature on the chemical characterization of dental implants demonstrated the lack of standardization on the performed analysis. The analysis is usually performed using X-ray fluorescence because it is a direct method, it is fast and requires little or no previous chemical treatment. The goal of this study was to investigate the influence of several parameters on two techniques based on X-ray fluorescence, the first using energy dispersion (EDXRF) and the second using wavelength dispersion (WDXRF). For this purpose, 6 samples of brass (material with a well-established composition) were built: 2 discs, 3 cylinders with dimensions similar to those of a dental implant and screws. The parameters tested in the WDXRF were: geometric dependence, position of the sample in the sample holder and surface cleaning. In the EDXRF, it was tested the influence of the chosen region of analysis, the geometric dependence, influence of surface cleaning, influence of the interval of time passed between the cleaning and the measurements and adsorption of surface elements. Results have shown that some of the factors can affect the results. It was concluded that there is a need of standardization of the used techniques to be applied in the chemical characterization of implants, together with an educated choice of technique to be used in order to allow a better understanding and intercomparison between the studies.

Keywords: WDXRF, EDXRF, chemical analyses, dental implants, methodology validation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática do modelo quântico do átomo, onde os orbitais são representados por nuvens envolvendo o núcleo, onde para cada posição geométrica existe uma probabilidade associada de encontrar o elétron..... 19
- Figura 2:** Representação esquemática da excitação do átomo pela interação com um fóton de raio-X (a) e pela interação com o elétron (b). O preenchimento da vacância por um elétron de uma camada externa e a produção do raio-X de fluorescência (c). Fonte: Clapera (2006, p.17-18) 20
- Figura 3:** (a) um espectro de raios-X de um metal com as linhas de fluorescência. (b) as principais camadas do átomo e as possíveis transições. Fonte: Brouwer (2006, p.14)..... 21
- Figura 4:** Representação do processo de ejeção do elétron Auger. Fonte: Clapera (2006, p.19)..... 22
- Figura 5:** Rendimento da fluorescência em função do número atômico. Fonte: Brouwer (2006, p.13) 23
- Figura 6:** Configuração 2D (a) e configuração 3D (b). Fonte: Willis J., Feather C. e Turner K. (2014). 24
- Figura 7:** Representação esquemática da configuração de um MEV. Fonte: Dedavid (2007, p.14) ... 25
- Figura 8:** Configuração de um espectrômetro sequencial (a) e simultâneo (b). Fonte: Brouwer (2006, p. 26-27) 26
- Figura 9:** Espectros do WDXRF e EDXRF, comparando suas resoluções. Fonte: Horiba (2017). 27
- Figura 10:** Absorção de raios-X ou elétrons incidentes em uma amostra. Onde d representa a profundidade genérica máxima que pode ser analisada. Fonte: Brouwer (2006, p.15) 29
- Figura 11:** (a) Picos de intensidade no espectro. (b) Representação de uma sobreposição das áreas dos picos no espectro. (c) Representação do pico com a presença do ruído. Fonte: Brouwer (2006 p. 43-45) 32
- Figura 12:** Implante dentário. A parte utilizada para a análise química é o parafuso que fica inserido no osso..... 33
- Figura 13:** Amostras de latão com diferentes geometrias. 34
- Figura 14:** Porta-amostras com discos de latão..... 35

Figura 15: Porta amostra com um cilindro posicionado no centro de um disco de carbono, com o disco e o parafuso recobertos por filme ultralene.	35
Figura 16: Porta amostra com a limalha de latão, recoberto com filme ultralene.	35
Figura 17: Porta-amostra com o cilindro lateralizado.	36
Figura 18: Amostras de latão fixadas por cola de carbono em um disco suporte de metal.	37
Figura 19: Altura suporte para o ajuste da altura adequada da análise.	38
Figura 20: Região nos cilindros e nos discos escolhida para análise.	38
Figura 21: Concentração de massa dos elementos por geometria de amostra.	42
Figura 22: Concentrações dos elementos por tratamento de superfície para cada geometria, com e sem limpeza prévia.	44
Figura 23: Imagem de microscopia eletrônica de varredura para um espécime de cada geometria: (a) disco, (b) cilindro, (c) limalha. As regiões brancas na imagem representam o chumbo.	48
Figura 24: Comparação entre as concentrações dos elementos em maior quantidade por tratamento de superfície por geometria da amostra.	49
Figura 25: Pontos de referência nos cilindros. Ponto superior é o ponto A e o inferior é o ponto B...	50
Figura 26: Concentração dos elementos principais do cilindro 1 ao longo do tempo. (a) ponto de referência superior e (b) ponto de referência inferior.	52
Figura 27: Concentração dos elementos principais no cilindro 2 ao longo do tempo. (a) ponto de referência superior e (b) ponto de referência inferior.	53
Figura 28: Concentração dos elementos principais para o cilindro 3 ao longo do tempo. (a) ponto de referência superior e (b) ponto de referência inferior.	54
Figura 29: Reflexão de um feixe de raio-x incidente em um cristal (Lei de Bragg). Fonte: Bruker (2009, p. 2-6).	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações dos elementos detectados pelo WDXRF por geometria da amostra.....	41
Tabela 2: Concentrações do cilindro 3 lateralizado e centralizado	43
Tabela 3: Comparação entre as medições em diferentes regiões da mesma amostra	46
Tabela 4: Concentrações dos elementos principais detectados pelo EDXRF por geometria da amostra.	47
Tabela 5: Concentração dos elementos principais das amostras de latão medidas no EDS, sem a detecção de carbono e oxigênio.	55
Tabela 6: Comparação entre os resultados do WDXRF e EDXRF sem a análise de C e O.	57
Tabela 7: Comparação dos resultados obtidos nos dois métodos para todas as geometrias de amostras com os resultados de três marcas de latão.	58
Tabela 8: Opções de método de análise do QUANTUM-EXPRESS com base no material da amostra.	66
Tabela 9: Modo de análise com base no tipo de material da amostra.	67
Tabela 10: Método de detecção de elementos do QUANTUM-EXPRESS.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIMO	Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos e Odontológicos;
XRF	Fluorescência de Raios-X
WDXRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda.
WDS	Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda.
EDXRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
SDD	Silicon Drift Detector
mm	milímetro
µm	micrômetro
nm	nanômetro
W	Watts
kW	Kilowatts
V	Volts
kV	Kilovolts
mA	Miliamperes
Hz	Herz
eV	Elétron-volts
kcps	Kilocontagem por segundo
Cu	Cobre
Zn	Zinco
Pb	Chumbo
C	Carbono
Na	Sódio
Sn	Estanho
Fe	Ferro
As	Arsênio
Si	Silício
Al	Alumínio
Ni	Níquel
Cl	Cloro
Ca	Cálcio

S	Enxofre
O	Oxigênio
B	Boro
Be	Berílio
U	Urânio
Am	Americío
Mg	Magnésio
K	Potássio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 Fluorescência de Raios-X	19
3.2 ElétronAuger	21
3.3Rendimento da Fluorescência	22
3.4EDXRF	23
3.5WDXRF.....	25
3.6Comparação Entre os Métodos.....	27
3.8 Absorção e Análise	28
3.9Efeitos de Matriz	29
3.10Análise Qualitativa e Quantitativa	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 WDXRF (WDS).....	34
4.2 EDXRF (EDS)	37
5RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 WDXRF (WDS).....	40
5.2 EDXRF (EDS)	45
5.3 Comparação entre o WDXRF e o EDXRF	56
6 CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS	60
ANEXO A – LEI DE BRAGG.....	64
ANEXO B – QUANTUM-EXPRESS.....	66
ANEXO C – QUANTAX 70.....	69

1 INTRODUÇÃO

A implantodontia é uma área de extrema importância atualmente, pois o número de implantes dentários produzidos e colocados em pacientes edêntulos vem aumentando a cada ano. O Brasil é o segundo maior mercado mundial de implantes, com 2,5 milhões de implantações por ano, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos e Odontológicos (ABIMO). Este número deve aumentar para 5 milhões até 2020 [1].

Os primeiros registros de implantes dentários foram de 2000 a.C., com o uso de ouro, platina e porcelana. Ao longo dos anos, vários materiais e ligas foram testados para a elaboração de implantes dentários apresentando baixo sucesso clínico [2,3].

A descoberta do processo de osseointegração pelo Professor Per-Ingvar Brånemark em 1965, na Suécia, foi o ponto revolucionário para a implantodontia. A pesquisa original de Brånemark era sobre a microcirculação sanguínea em tíbias de coelho e era feita com o auxílio de uma câmara de inspeção feita de titânio, cirurgicamente inserida no osso. Ao longo da pesquisa, Brånemark notou que a câmara ia sendo gradualmente integrada ao osso, impossibilitando sua retirada [4].

O conceito de osseointegração ficou definido então como sendo a conexão estrutural e funcional direta entre osso organizado vivo e a superfície de um implante [5]. O titânio firmou-se como o material de excelência na implantodontia, pois além de ser um material biocompatível e permitir aceitação biológica pelo osso, possui diversas outras propriedades intrínsecas que são vantajosas, como: baixo peso específico, alta relação resistência/peso, resistência à corrosão e à fratura e baixa elasticidade [6]. Além da grande estabilidade química fornecida pela camada superficial de óxido, que protege o metal da oxidação e permite a osseointegração [7,8,9].

Com o objetivo de melhorar a osseointegração, as características da superfície do implante que fica em contato com o osso foram aprimoradas a partir de diversos tipos de tratamentos de superfície. Entretanto, junto com fatores como limpeza, manufatura, esterilização e embalagem, estes tratamentos podem levar a contaminações [10]. Mesmo quando presentes em pequenas quantidades, estas podem alterar para melhor ou para pior a biocompatibilidade do implante e quando em grandes quantidades podem interferir na osseointegração, podendo levar à perda dos implantes [11].

O número de insucessos, definidos como ocorrências indesejadas posteriores ao procedimento (inflamações, efeitos colaterais ou a perda do implante), mesmo pequeno, é considerado significativo. A porcentagem de insucesso na literatura varia entre 1,5% e 3,5%, tendo sido reportadas como sendo de até 10% [12,13]. Um estudo realizado com a população

sueca [14] demonstrou que a perda precoce de implante ocorreu em 4,4% dos pacientes pesquisados, enquanto a perda de implante tardia ocorreu em 4,2% (até 9 anos após o procedimento); no conjunto, 7,6% dos pacientes perderam pelo menos 1 implante. Os insucessos dos implantes podem estar ligados a diversos fatores, como por exemplo: fatores sistêmicos relacionados ao paciente (higiene oral, fumo, excesso de álcool, osteoporose e diabetes); fatores biológicos do paciente (qualidade e quantidade óssea, infecção adjacente, gengivite, periodontite e integridade vascular); fatores cirúrgicos (trauma cirúrgico, contaminação durante a cirurgia, condição para carregamento do implante e posicionamento inadequado) e fatores relacionados aos implantes (biocompatibilidade, topografia da superfície, composição química, contaminações da superfície e geometria dos implantes) [12,15,16].

Um projeto multidisciplinar envolvendo pesquisadores do Instituto de Física, da Escola de Odontologia da UFRJ e profissionais implantodontistas foi desenvolvido visando uma melhor compreensão sobre os implantes dentários, aprofundando as pesquisas físico-químicas, realizando pesquisas sobre o diagnóstico e levantamentos estatísticos com profissionais da odontologia. O presente trabalho faz parte da vertente de análise físico-química dos implantes.

Como a composição química e contaminações da superfície podem estar diretamente ligadas com o insucesso clínico ou perda de implantes, tem havido grande interesse na caracterização da composição de implantes [6,17,18,19]. Diversas técnicas são utilizadas para este propósito e dentre elas se encontram as técnicas que fazem uso da fluorescência de raios-X, por serem rápidas, diretas e precisarem de pouco ou nenhum tratamento químico prévio [20].

Os artigos que fazem uso destas técnicas em geral não discutem o procedimento na realização das medidas ou no método de análise utilizado. Diversos fatores podem influenciar os resultados obtidos, como por exemplo, os cuidados em relação ao manuseio, processos e cuidados antes e durante as medidas, região analisada, posição da amostra, etc. Além disso, parâmetros do equipamento e do software também podem influenciar nos resultados obtidos. Um dos pontos não estudados é o fato da forma e estrutura dos implantes em geral não se enquadrarem completamente nas recomendações dos fabricantes para o uso dos espectrômetros.

O objetivo específico deste trabalho foi verificar diversos parâmetros que possam influenciar os dois tipos de técnicas que fazem uso de fluorescência: fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e dispersão de energia (EDXRF). Para isso construímos amostras de latão, material que possui uma composição qualitativa bem

estabelecida, com geometrias similares ao implante, geometrias como as recomendadas pelos manuais dos equipamentos e com uma terceira geometria (limalha).

As medidas nas duas técnicas de fluorescência de raios-X foram realizadas pelos operadores responsáveis pelos equipamentos. Todas as medidas foram acompanhadas e feitas sob orientações específicas.

1.1 Estrutura do Trabalho

O primeiro e atual capítulo visa introduzir o tema, apresentando a importância da implantodontia na atualidade e a relevância da caracterização química de implantes, assim como a falta de padronização nos procedimentos de caracterização.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de WDXRF e EDXRF, comparando-as e ressaltando os possíveis fatores que possam alterar eventualmente o resultado das análises.

O terceiro capítulo apresenta uma fundamentação teórica necessária para o entendimento dos métodos de análise que serão utilizados neste trabalho.

O quarto capítulo descreve os materiais e métodos utilizados.

O quinto capítulo apresenta os resultados obtidos experimentalmente seguida de discussão sobre estes.

O sexto capítulo trata das conclusões obtidas com as informações levantadas e também perspectivas para estudos futuros.

Por fim, listamos as referências bibliográficas utilizadas para a elaboração do texto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem diversos tipos de técnicas que podem ser utilizadas para a caracterização química de amostras, porém as de interesse neste trabalho são duas entre as que utilizam fluorescência de raios-X para a identificação dos elementos: o EDXRF, análise por dispersão de energia, e o WDXRF, análise por dispersão de comprimento de onda. Ambas as técnicas permitem o uso de fontes de raios-X ou de elétrons como meio de excitação da amostra.

Uma das principais diferenças entre os métodos está na resolução. O WDXRF possui uma melhor resolução (aproximadamente 10 eV) devido ao fato de utilizar cristais para a discriminação dos raios-X. O EDXRF, por outro lado, possui análise qualitativa mais eficiente, pois consegue captar uma maior faixa de energia do espectro, mas sua resolução energética é inferior (aproximadamente 130 eV) [21].

A preparação da amostra desempenha um papel importante na análise em ambos os métodos. Tanto a acurácia da medida quanto a determinação correta do elemento na amostra dependem fortemente da qualidade da preparação da mesma. Os manuais recomendam que a amostra seja homogênea e uniforme em ambos os métodos [22].

Uma análise da composição química tanto da superfície quanto de camadas mais profundas é obviamente fundamental para o estudo de materiais. Com o objetivo de realizar essa análise de forma mais acurada diversas pesquisas realizaram comparações das técnicas acima citadas ou então um estudo mais aprofundado de uma delas em específico.

Gregory et al. (2005) [23] ao analisar quantitativamente, com EDXRF e WDXRF, filamentos de Nb_3Sn com inserção de Ti percebeu que a sobreposição dos picos no EDXRF tornava o resultado sobre as concentrações de alguns elementos questionáveis. O uso da técnica de WDXRF permitiu a discriminação entre os picos confirmando os resultados sobre a concentração. Ambas as técnicas nessa pesquisa utilizavam fonte de elétrons.

Sitko R. et al.(2005) [24] utilizou os métodos de WDXRF (com fonte de raios-X) e EDXRF portátil (com excitação por fonte radiativa de ^{109}Cd). Foram analisados solos diretamente na forma de amostras em pó, para a detecção de Pb e Zn. As diferenças encontradas entre as técnicas foram consideradas insignificantes, porém o limite de detecção para ambos os elementos é menor no WDXRF.

Çubukçu et al. (2006) [21] analisou rochas, com interesse na detecção dos seguintes elementos Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe. Os resultados foram comparados entre um sistema de WDXRF e um EDXRF utilizando um detector SDD (silicone drift detector) ambos

utilizando um feixe de raios-X para excitação das amostras. Ambas as técnicas apresentaram resultados satisfatórios para os elementos de interesse, entretanto, a análise com o WDXRF é mais demorada. A conclusão dos autores foi de que o EDXRF apresenta soluções rápidas, precisas e econômicas.

Scapin et al. (2011) [25] realizou um estudo com pó de alumínio para checar a presença de impurezas como B, Cd, Co, Cu, Fe, Si, Mn, Zn, Li, C, Al₂O₃ e outras. Foram utilizados WDXRF e EDXRF com fonte de raios-X. Foi demonstrada uma concordância entre os métodos, concluindo que ambos possuem precisão, acurácia e limite de quantificação satisfatório para as amostras consideradas. Entretanto, o WDXRF demonstrou-se mais sensível, permitindo a detecção de um maior número de impurezas, se tornando então mais conveniente, segundo os autores.

O trabalho realizado por Tugulan et al. (2015) [26] tinha o objetivo de validação de um protocolo para medida de elementos em maiores concentrações de rochas em EDXRF por meio da intercomparação com os resultados obtidos por WDXRF. Os resultados finais se mostraram coincidentes no caso de elementos de alta concentração, o que foi comprovado tanto pelo valor médio (dentro um desvio padrão de diferença) e por testes estatísticos, que demonstraram uma probabilidade de obterem valores compatíveis, dentro da faixa de incerteza, entre 96-98%.

Em outro estudo, Tunçkan et al. (2016) [27], ambos WDXRF e EDXRF foram utilizados para a análise química de interfaces de cerâmica e metal, por meio da excitação com feixe de elétrons. Foi concluído que a intensidade de raios-X detectada pelos dois métodos é igual, e que a vantagem do WDXRF é a melhor resolução, permitindo distinguir picos de elementos diferentes mesmo quando sobrepostos, e uma melhor detecção de elementos de menor concentração na amostra. Dessa forma, os resultados dessa técnica foram considerados mais confiáveis pelos autores.

Büyükyıldız et al. (2017) [22] fez uma análise quantitativa do ferro em ligas binárias de Fe-Cr utilizando EDXRF e comparando os resultados com os obtidos por um sistema de WDXRF. As amostras eram em forma de pó e foram prensadas em pastilhas homogêneas e uniformes. Os pesquisadores concluíram que o WDXRF seria uma técnica mais precisa, apresentando resultados próximos dos valores nominais.

Um ponto considerado importante por diversos autores é a matriz da amostra analisada. A composição da matriz, (elementos presentes na amostra e como eles estão distribuídos) afeta a intensidade dos picos (e conseqüentemente a concentração fornecida) medida por XRF e, portanto, métodos para corrigir esses efeitos são necessários [20, 22, 28].

A calibração do equipamento é um dos passos mais importantes para a realização da análise quantitativa e esta pode ser feita através de materiais de referência, como já foi explorado na literatura. [21,24,25,26,28,29]. A acurácia e a precisão do resultado final dependem fortemente da calibração. Tanto as medidas obtidas com EDXRF como as com WDXRF foram consideradas acuradas e precisas com base em estudos realizados na avaliação da calibração e incerteza obtidas com as duas técnicas. Remya et al. [28] afirmou que confiabilidade dos resultados depende da extensão da correlação entre as intensidades medidas de fluorescência de raios-X das amostras e os padrões de calibração, na espectrometria EDXRF. Zambello et al.[29] afirmou que a precisão do método de WDXRF, quando apenas os principais elementos são considerados, melhora de elementos mais leves para mais pesados. Em sua pesquisa, Stiko R. et al. [24] mostrou que o processo de retirar e colocar a amostra no porta-amostra e a posição em que a mesma é colocada não altera a precisão do método de EDXRF.

As várias fontes de erro nas medições são devidas as estatísticas de contagem, determinação de espessura de massa, ângulos e avaliação de áreas de fotopico, etc. Assim, para minimizar os erros, é recomendado que as amostras sejam analisadas sob condições fixas [22,28].

De acordo com Remya et al. [28] a metodologia de quantificação do EDXRF para espessuras finas, médias e infinitas ao equipamento (espessuras bem maiores que o poder de penetração da fonte de radiação) é diferente, e um número de pesquisas tem sido feitas para a quantificação de análise de XRF em espessuras intermediárias.

Scapin et al. [20] realizou uma pesquisa na qual foram utilizados dois tratamentos para a mesma amostra, o pó solto e o pó prensado em forma de pastilha, para ambas as técnicas de XRF. Concluiu-se que as amostras prensadas são mais apropriadas, apresentando melhor precisão e acurácia. Os equipamentos de XRF são utilizados para a análise de amostras com as mais diversas geometrias, como foi possível perceber nos trabalhos supracitados. Entretanto não se sabe ao certo até que ponto a geometria da amostra influencia os resultados, existindo poucos trabalhos sobre esse ponto disponíveis na literatura.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Fluorescência de Raios-X

O modelo quântico faz uso da ideia de de Broglie sobre a dualidade onda-partícula para explicar o comportamento de elétrons dentro dos átomos. Schrödinger formulou um modelo do átomo que considerava que os elétrons poderiam ser tratados como ondas de matéria. As funções de onda, deduzidas por Schrödinger, para um elemento específico são também chamadas de orbitais atômicos. Estes são definidos como as nuvens de densidade de probabilidade de encontrar um elétron em torno do núcleo (figura 1). [30,31]

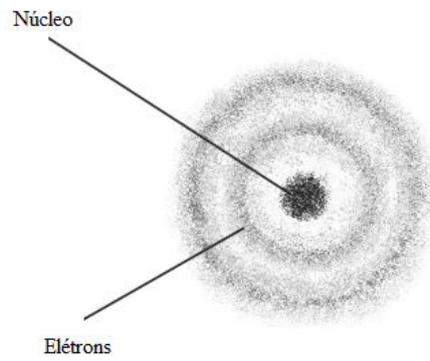


Figura 1: Representação esquemática do modelo quântico do átomo, onde os orbitais são representados por nuvens envolvendo o núcleo, onde para cada posição geométrica existe uma probabilidade associada de encontrar o elétron.

A restrição às órbitas circulares permite um tratamento simples e é adequado para a compreensão da fluorescência de raios-X. Este é o modelo do átomo de Bohr, onde os elétrons só podem ser encontrados em distâncias específicas do núcleo, chamadas de camadas ou órbitas circulares.

Um elétron pode ser removido de uma camada interna de um átomo a partir de uma interação que lhe transmita energia suficiente. Quando isto acontece o átomo passa a um estado excitado, com maior energia. A vacância resultante é prontamente preenchida por outro elétron de uma camada mais externa, fazendo com que o átomo volte ao seu estado fundamental, de menor energia. Esta transição do elétron de uma camada externa para uma camada mais interna gera o raio-X de fluorescência, também chamado de raio-X característico, cuja energia é a diferença entre as energias das camadas que participaram desta transição [32].

A ejeção do elétron pode ocorrer pela absorção de um fóton de raio-X (efeito fotoelétrico) (Figura 2a) , ou devido ao choque com uma partícula carregada, por exemplo o elétron (Figura 2b). A energia necessária para ejetar um elétron deve ser maior que a energia de ligação do mesmo.

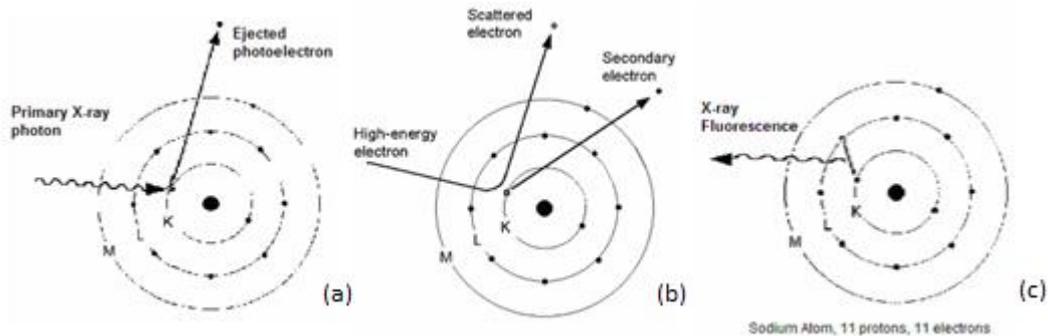


Figura 2: Representação esquemática da excitação do átomo pela interação com um fóton de raio-X (a) e pela interação com o elétron (b). O preenchimento da vacância por um elétron de uma camada externa e a produção do raio-X de fluorescência (c). Fonte: Clapera (2006, p.17-18)

A distribuição dos elétrons, então, se dá em camadas ou orbitais. Cada camada comporta um número específico de elétrons. As três primeiras camadas são: camada K podendo conter 2 elétrons, seguida pela camada L com 8 elétrons e a camada M com 18 elétrons. A camada L possui 3 subcamadas (L_I , L_{II} e L_{III}), e a camada M possui 5 subcamadas (M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} e M_V).

As fluorescências de raios-X são vistos em um espectro como uma linha (figura 3a). Um átomo pode emitir mais de um raio-X característico de energia única (mais de uma linha), pois diferentes elétrons podem ser ejetados e elétrons de camadas distintas podem preencher as vacâncias. O conjunto de linhas emitidas é característico de cada elemento. A figura 3b mostra uma figura esquemática das principais camadas e as transições possíveis de um elemento genérico. Nas figuras são utilizadas as notações de Siegbahn para representação das linhas, que consiste na letra que representa a camada onde há a vacância inicial seguida por uma letra grega e um número, que representam a subcamada da qual o elétron é proveniente.

Espectro de raios X de um metal

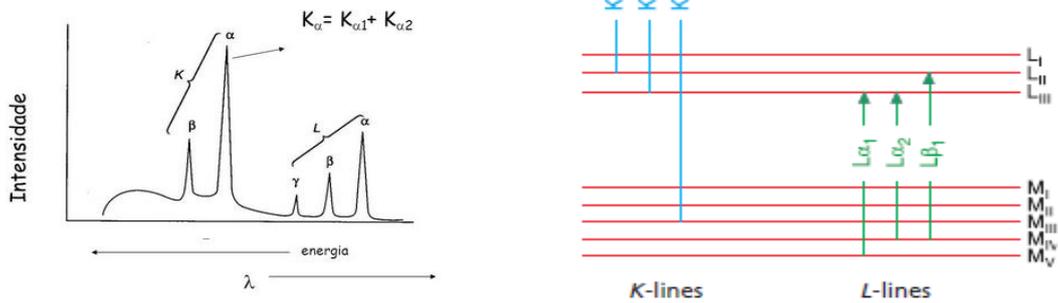


Figura 3: (a) um espectro de raios-X de um metal com as linhas de fluorescência. (b) as principais camadas do átomo e as possíveis transições. Fonte: Brouwer (2006, p.14)

A fluorescência de raios-X pode ser utilizada como um método analítico para determinação da composição química de amostras. Esta análise pode ser tanto qualitativa (quais elementos compõem a amostra) quanto quantitativa (quais são suas concentrações). Isso é devido ao fato do raio-X de fluorescência ser característico de cada elemento, isto é, a sua energia/comprimento de onda é específico do elemento que sofreu a transição do elétron. Dessa forma, determinando a energia/comprimento de onda dos raios-X de fluorescência emitidos por um elemento específico é possível determinar a identidade deste elemento e sua proporção na amostra.

Existem dois tipos de técnica para analisar raios-X de fluorescência: fluorescência de raio-X por dispersão de energia (EDXRF) que consiste na análise simultânea de todas as energias emitidas pela amostra; e a fluorescência de raio-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) que é feita a partir da separação dos comprimentos de onda característicos dos raios-X que emanam da amostra por difração, com o uso de cristais.

3.2 Elétron Auger

A emissão Auger é um fenômeno em que a ejeção de um elétron de um átomo causa a emissão de um elétron secundário, que é chamado de elétron Auger. O processo ocorre quando um elétron é removido de uma camada interna do átomo, deixando uma vacância. Um elétron de uma camada mais externa irá preencher essa vacância, liberando um fóton que será

absorvido por outro elétron, causando a emissão deste (figura 4). A energia do elétron Auger é a diferença entre a energia da transição eletrônica inicial e a energia de ionização da camada na qual o elétron Auger pertencia. A energia normalmente é baixa e esses elétrons só são emitidos a partir das camadas superficiais da amostra.

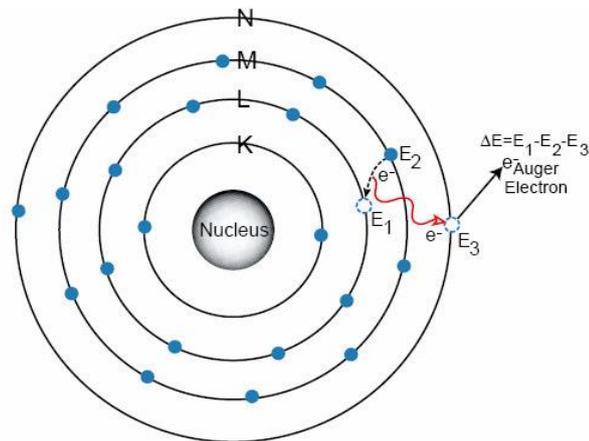


Figura 4: Representação do processo de ejeção do elétron Auger.

Fonte: Clapera (2006, p.19)

3.3 Rendimento da Fluorescência

A probabilidade de um raio-X de fluorescência ser emitido pelo seu átomo de origem é chamada de Rendimento da Fluorescência e é representada em função do número atômico (figura 5). A emissão Auger é mais provável para átomos de baixo número atômico enquanto a emissão de raios-X de fluorescência é mais provável em átomos de alto número atômico. O rendimento da fluorescência é baixo para elementos leves, com número atômico menor que 10, o que explica a dificuldade na detecção destes elementos [32].

As linhas K são mais prováveis que as linhas L, explicando a diferença no rendimento para as transições do tipo K e do tipo L. Na espectrometria de raios-X de fluorescência, as linhas K são escolhidas para medir os elementos com baixo e médio números atômicos e as linhas L são escolhidas na medição dos elementos de alto número atômico.

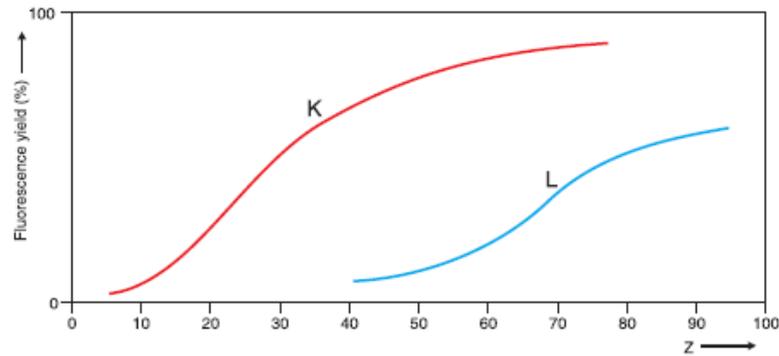


Figura 5: Rendimento da fluorescência em função do número atômico.

Fonte: Brouwer (2006, p.13)

3.4 EDXRF

EDXRF ou EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia) são siglas utilizadas para instrumentos que utilizam a radiação de fluorescência por dispersão de energia para obter a composição química de amostra. Este método fornece um dos métodos analíticos mais simples, acurado e econômico para a determinação da composição química de amostras [33].

A amostra é excitada por uma fonte de radiação, um tubo de raios-X ou um feixe de elétrons. Um filtro feito de vários elementos pode ser colocado entre a fonte e a amostra para aumentar a excitação do elemento de interesse ou reduzir a radiação de fundo na região. Todos os raios-X de fluorescência produzidos pela amostra irradiada são medidos simultaneamente por um detector com discriminação de energia que apresenta como sinal um espectro ou histograma de intensidades (número de raios-X ou taxa de contagens de raios-X) em função da energia. O EDXRF pode ser configurado de dois modos: 2D ou 3D [34, 35, 36].

Na configuração 2D (figura 6a), a amostra é excitada diretamente pela fonte e a intensidade dos raios-X de fluorescência é medida pelo detector. Porém, a radiação espalhada pela fonte também alcançará o detector, resultando em um alto ruído de fundo. Devido a isso, há uma grande dificuldade na detecção de pequenas concentrações. O raio-X percorre um plano apenas, sendo então bidimensional.

A configuração 3D (figura 6b) utiliza alvos secundários (adequados para a amostra a ser investigada), que, quando bombardeados, irão produzir raios-X de fluorescência, que por sua vez irão excitar a amostra. A probabilidade de produção de um raio-X característico é maior quanto mais próxima a energia de excitação for da energia característica. O papel dos alvos

secundários é justamente fornecer uma energia próxima da energia característica do elemento de interesse. A radiação percorre dois planos perpendiculares, sendo então esta configuração tridimensional. A radiação espalhada na saída do tubo de raios-X não atinge o detector, o que resulta em um baixo ruído de fundo e permite a determinação de elementos com baixa concentração.

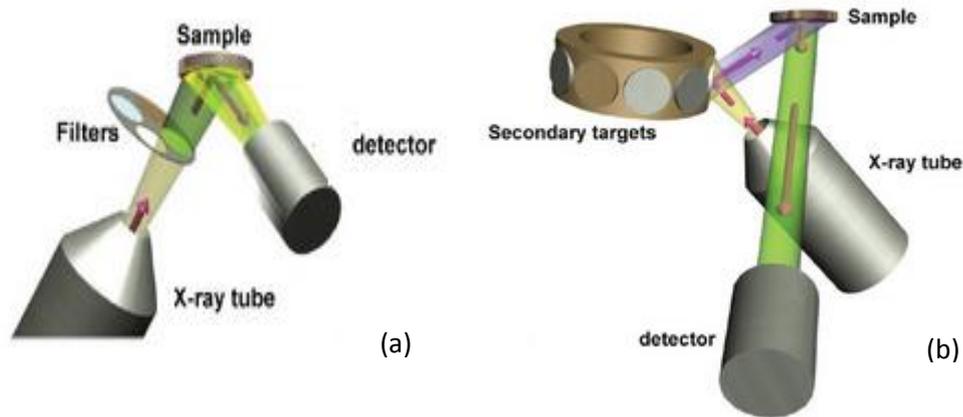


Figura 6: Configuração 2D (a) e configuração 3D (b). Fonte: Willis J., Feather C. e Turner K. (2014).

O EDXRF quando utilizado com feixe de elétrons, pode ser acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV ou, em inglês, SEM -Scanning Electron Microscopy). O MEV permite obter imagens com alta resolução da superfície de amostras. Consiste em um feixe estreito de elétrons altamente focalizado que varre a superfície de uma amostra. Os elétrons são emitidos por um filamento, normalmente de tungstênio, e passam por uma coluna óptico-eletrônica, composta por lentes condensadoras e objetivas (redução do diâmetro e focalização do feixe sobre o objeto) e bobinas de deflexão. Por meio das bobinas o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra, por isso estas são chamadas de sistema de varredura. A imagem é formada a partir dos elétrons retroespalhados ou secundários vindos da amostra. A intensidade dos elétrons detectada pelo detector é amplificada e utilizada para modular o brilho da imagem na tela, ponto a ponto (Figura 7).

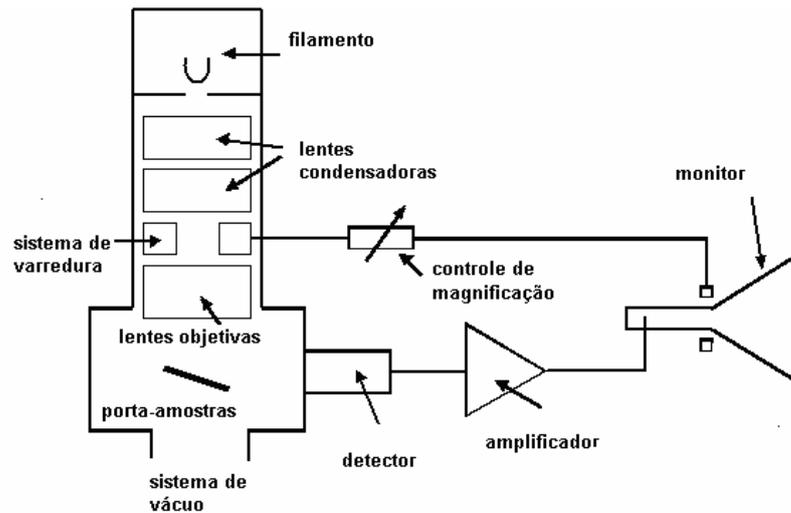


Figura 7: Representação esquemática da configuração de um MEV. Fonte: Dedavid (2007, p.14)

A interação do feixe de elétrons pode gerar elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X de fluorescência. Os dois primeiros são utilizados para a formação da imagem, que irá fornecer uma análise topográfica da superfície. Os elétrons retroespalhados são originados a alguns μm de profundidade da superfície e possuem maior energia, já os elétrons secundários são originados a alguns nm da superfície. O detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. Os raios-X de fluorescência são utilizados para o EDXRF. A análise pode ser feita ao longo da varredura, obtendo a composição química de toda a superfície, ou pode ser selecionado um ponto específico da imagem [38,39].

3.5 WDXRF

WDXRF ou WDS (Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda) são siglas que representam técnicas que utilizam a fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda para a análise química. O espectrômetro é composto por uma fonte de radiação, normalmente um tubo de raios-X ou feixe de elétrons, que ao irradiar uma amostra produz fluorescência e esta será detectada. O sistema de detecção é composto por colimadores, cristais analisadores e detectores.

O raio-X de fluorescência produzido pela amostra passa por uma combinação de colimadores que tem como função obter um feixe paralelo de raio-X que atinja o cristal exatamente no ângulo necessário. O cristal analisador difrata raios-X com diferentes comprimentos de onda em diferentes direções, seguindo a lei de Bragg (Anexo A). Ao se colocar o detector em um determinado ângulo, a intensidade de raios-X com um comprimento de onda específico pode ser medida e o elemento que a produziu pode ser determinado. Após a difração pelo cristal analisador, o sinal de raios-X é coletado pelo detector. São utilizados dois tipos de detectores: cintilador, para análise de elementos pesados, e detector proporcional a gás, para análise de elementos leves. Ambos os detectores são perfeitamente adequados para as respectivas faixas de energia [34,40].

Existem dois tipos de configurações possíveis para os instrumentos que utilizem o WDXRF: espectrômetro sequencial ou espectrômetro simultâneo. No primeiro caso o detector é montado em um goniômetro e movimentado ao longo de uma faixa angular para medir a intensidade de diversos comprimentos de onda. As intensidades são medidas uma após a outra, por isso é chamada de configuração sequencial (Figura 8a). No segundo caso são utilizados diversos sistemas de detecção fixos. Cada sistema possui seu próprio cristal e detector, que são utilizados para a medição de um elemento específico. As intensidades dos vários elementos que compõem a amostra são medidas ao mesmo tempo, por isso é denominado de espectrômetro simultâneo (Figura 8b).

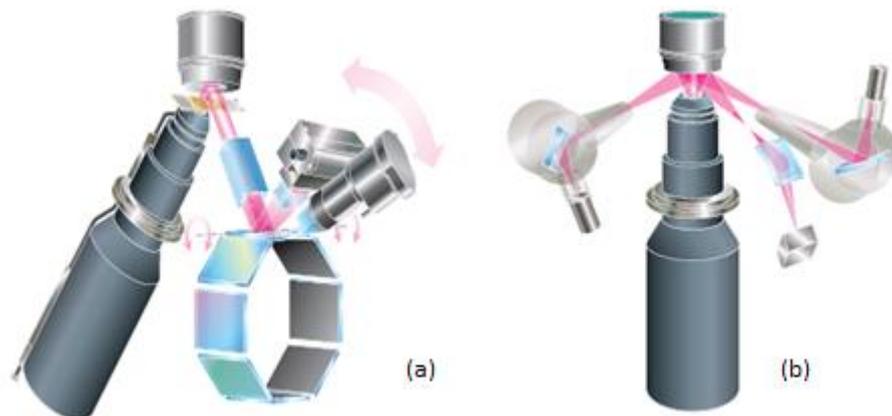


Figura 8: Configuração de um espectrômetro sequencial (a) e simultâneo (b).

Fonte: Brouwer (2006, p. 26-27)

3.6 Comparação Entre WDXRF e EDXRF

A primeira diferença entre os métodos reside na faixa de números atômicos detetada por cada equipamento. A faixa do EDXRF vai do Sódio ($_{11}Na$) até o Urânio ($_{92}U$) e do WDXRF vai do Berílio ($_4Be$) até o Urânio ($_{92}U$). Estas faixas podem variar de acordo com as características de cada equipamento, por exemplo, os cristais utilizados ou o tipo de detector.

A maior diferença entre WDXRF e EDXRF é a resolução em energia dos picos detetados (Figura 9). Os instrumentos baseados em WDXRF podem apresentar resolução entre 5 eV e 20 eV, dependendo da configuração, enquanto os instrumentos de EDXRF apresentam resolução variando entre 150 eV e 300 eV ou pior, dependendo do tipo de detector usado.

A eventual sobreposição de picos no espectro impede a diferenciação de elementos cujas energias sejam mais próximas do que a resolução. Como o WDXRF possui uma resolução maior, a correção de superposição dos picos não é necessária, enquanto o EDXRF necessita de um método de deconvolução do espectro que pode acabar introduzindo incertezas nas medidas devido às contagens estatísticas. Dessa forma, a vantagem do WDXRF é que seu espectro apresenta menor probabilidade de superposição de picos (Figura 9).

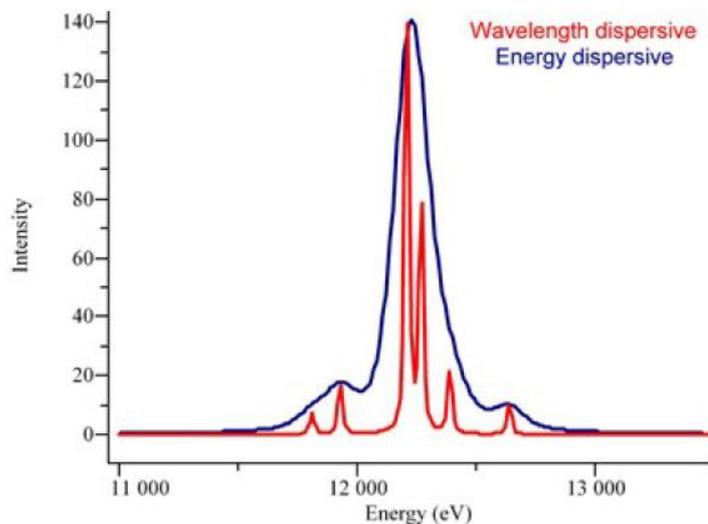


Figura 9: Espectros do WDXRF e EDXRF, comparando suas resoluções.

Fonte: Horiba (2017).

A radiação de fundo é outro fator que diferencia os dois métodos, esta impõe limites na detecção. No caso do WDXRF a radiação de fundo é diretamente relacionada com a quantidade de radiação contínua que atinge a região de interesse e a largura é determinada pela resolução. O EDXRF usa filtros ou alvos secundários com o objetivo de diminuir a quantidade de radiação contínua na região de interesse, também dependente da resolução, enquanto produz uma maior intensidade do pico para excitar o elemento de interesse. O EDXRF consegue então reduzir a radiação de fundo a um fator de 10 ou mais.

A eficiência da fonte está relacionada com a potência necessária para fazer com que o sistema trabalhe de forma otimizada. Uma potência maior significa maior consumo de energia e desgaste do equipamento, portanto encarecendo o processo. No sistema de WDXRF, a intensidade do feixe é reduzida no processo de excitação da amostra, no dispositivo de difração e durante o percurso da amostra até o detector (~10 cm), devido à geometria e atenuação. Já no caso do EDXRF, a intensidade é reduzida nos filtros, quando estes são utilizados, nos alvos secundários e na excitação da amostra. Entretanto, a perda geométrica é menor, pois o trajeto da amostra até o detector é em torno de 1 cm. Então, para atingir o mesmo número de contagens, o sistema de WDXRF necessitaria uma maior intensidade, o que justifica o processo ser mais caro, além de possuir partes críticas móveis.

A eficiência da excitação é outro fator importante que determina os limites de detecção. Esta está relacionada com a energia do feixe que deve ser próxima, porém maior que a energia de absorção do elemento de interesse. O WDXRF possui um feixe direto, inalterado, de excitação, com grande parte das energias não sendo efetivas na excitação do elemento de interesse. Já o EDXRF, devido ao uso de filtros e alvos secundários, permite moldar um espectro no qual o máximo de intensidade corresponda a uma faixa de energia próxima da energia de absorção do elemento.

3.8 Absorção e Análise

Para alcançar os átomos no interior da amostra o raio-X e o elétron devem passar pela camada superficial, a qual absorverá parte da radiação inicial (absorção primária). O raio-X de fluorescência produzido no interior da amostra também deve passar por esta camada para sair da amostra e ser detectado, podendo ser absorvido antes que isso aconteça (absorção secundária). A absorção aumenta com a espessura da amostra, a densidade, o número atômico dos elementos da mesma e com a diminuição da energia da radiação. A absorção pode ser alta

a ponto dos elementos em profundidades maiores da amostra não serem alcançados pela radiação de entrada ou então a ponto de impedir o raio-X de fluorescência de sair da amostra. Isso significa que os elementos só podem ser medidos até uma determinada profundidade (figura 10). Os raios-X possuem um maior poder de penetração do que os elétrons, permitindo uma análise da composição química mais profunda.

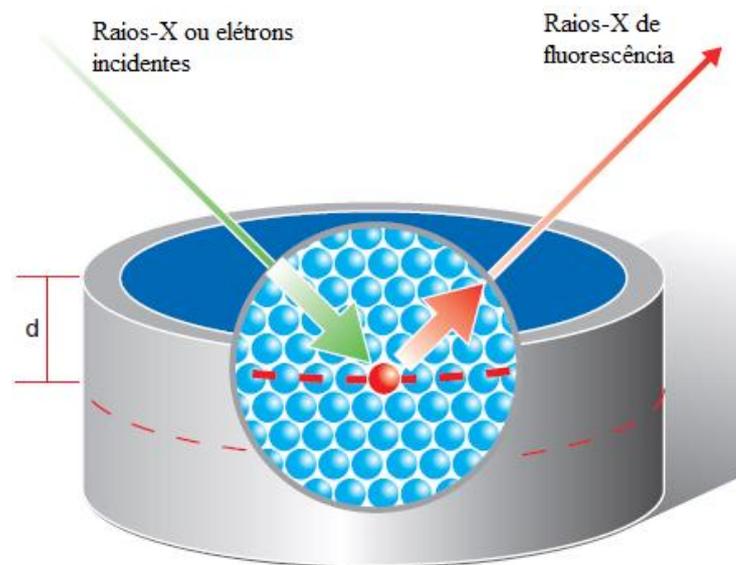


Figura 10: Absorção de raios-X ou elétrons incidentes em uma amostra. Onde d representa a profundidade genérica máxima que pode ser analisada. Fonte: Brouwer (2006, p.15)

3.9 Efeitos de Matriz

A energia do raio-X de fluorescência é específica para cada elemento, entretanto, a taxa de fótons de fluorescência que é detectada pelo espectrômetro depende da:

- Taxa de fótons ou elétrons que atingem o átomo: que é reduzida pela absorção na amostra (absorção primária) e aumentada pela fluorescência emitida pelos átomos vizinhos (super excitação ou fluorescência secundária).
- Absorção pela amostra dos fótons de fluorescência emitidos no seu trajeto de saída (absorção secundária).

A intensidade da linha não depende apenas na concentração do átomo que a emitiu, mas também na concentração dos outros átomos, que promoverão absorção primária e secundária

e fluorescência secundária. Esses efeitos são chamados efeitos de matriz e podem ser levados em consideração pela fórmula de Lachance-Trail (1966) apresentada na equação 1.

$$I_i = m_i c_i \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} c_j \right) \quad (1)$$

Onde,

- i é o elemento de interesse, c_i é a concentração deste e I_i é a intensidade medida da linha usada para a análise de i ;

- m_i é o coeficiente de calibração da linha considerada;

- c_j é a concentração dos outros elementos j ;

- α_{ij} é uma variável que depende de todas as concentrações e que representa a influência de j na intensidade medida para i ; é o chamado coeficiente da matriz.

É fácil computar as intensidades quando se sabe as concentrações dos elementos da amostra, porém o contrário é mais complexo e exige um método de correção de matriz. Existem vários métodos de correção de matriz utilizados por diferentes equipamentos e softwares para análise quantitativa de elementos em uma amostra e em geral são inerentes ao software de análise fornecido pelo fabricante.

3.10 Análise Qualitativa e Quantitativa

A calibração do equipamento é outro passo de extrema importância para a realização das análises qualitativas e quantitativas. Esta é feita a partir do uso de amostras padrão fornecidas pelo fabricante do equipamento. Essas amostras são multielementares e possuem concentrações conhecidas dos elementos, que são utilizadas para calibrar o software do equipamento para a identificação dos elementos no espectro com base nos picos obtidos com as amostras padrão.

Os processos de análise quantitativa e qualitativa dos dados de EDXRF e WDXRF possuem pequenas diferenças devido aos fatores mencionados no tópico 3.6. A análise qualitativa dos dois é feita de forma semelhante, os picos encontrados no espectro são associados a elementos por meio de um banco de dados que possui todas as posições possíveis para os elementos. Os métodos de análise utilizam diferentes processos matemáticos usados para a decomposição de picos que estejam sobrepostos e também para a subtração do ruído de fundo, mas de maneira geral, todos os processos são devidamente validados, sendo, portanto esperada pouca ou nenhuma diferença em função do software utilizado.

A análise quantitativa é basicamente a mesma para os dois processos. A única diferença entre eles é que no caso do EDXRF, a área do pico dá a intensidade, e no caso do WDXRF, esta é medida pela altura do pico. No caso do EDXRF o espectrômetro irá medir a soma do ruído com a área do pico. Caso haja sobreposição de picos, são utilizadas equações matemáticas para a deconvolução dos mesmos. As figuras 11a e 11b mostram os picos medidos pelo espectrômetro e uma possível sobreposição de picos. No WDXRF, é feita a subtração do ruído por meio da interpolação (figura 11c). Também existem equações matemáticas utilizadas caso haja sobreposição de linhas no espectro.

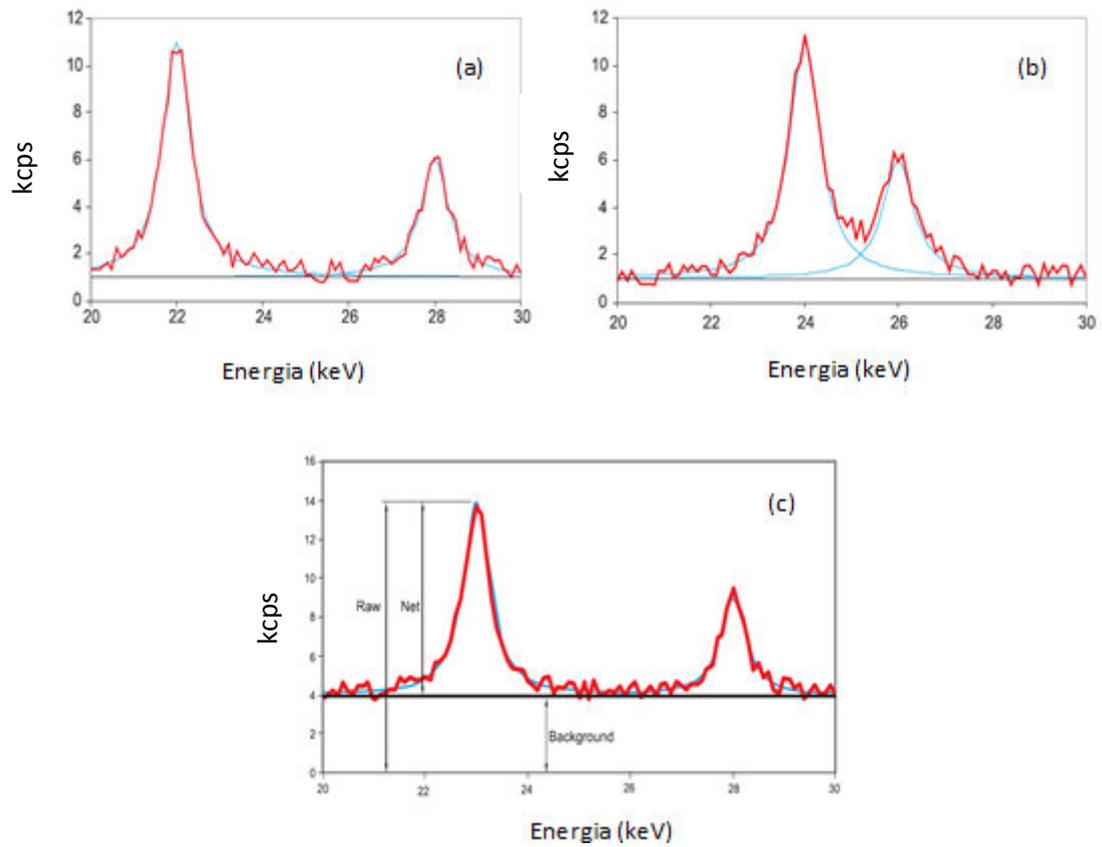


Figura 11: (a) Picos de intensidade no espectro. (b) Representação de uma sobreposição das áreas dos picos no espectro. (c) Representação do pico com a presença do ruído. Fonte: Brouwer (2006 p. 43-45)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme já foi citado na introdução, existem dois objetivos principais neste trabalho: testar os parâmetros que influenciam os diferentes métodos de análise e verificar qual o efeito de se utilizar geometrias não convencionais.

A maioria dos espectrômetros é configurada para a medição de amostras na forma de discos circulares com raio entre 5 e 50 mm. Os implantes dentários possuem uma geometria completamente diferente da geometria padrão utilizada pelos espectrômetros (figura 12).



Figura 12: Implante dentário. A parte utilizada para a análise química é no parafuso que fica inserido no osso.

Desta forma, para validar a metodologia da análise de implantes utilizando EDXRF e WDXRF, foram utilizadas 6 amostras de um material com composição qualitativa conhecida, o latão. Construímos amostras de latão em forma de discos (dois discos de 40 mm de diâmetro e 7 mm de espessura), cilindros com dimensões similares à de um implante dentário (três cilindros com 4,01 mm de diâmetro e 11 mm de comprimento) e limalha (cada lasca possuindo um comprimento médio de 2,3 mm) (Figura 13). Todas as amostras foram retiradas de uma mesma peça de latão, devendo então possuir a mesma composição.

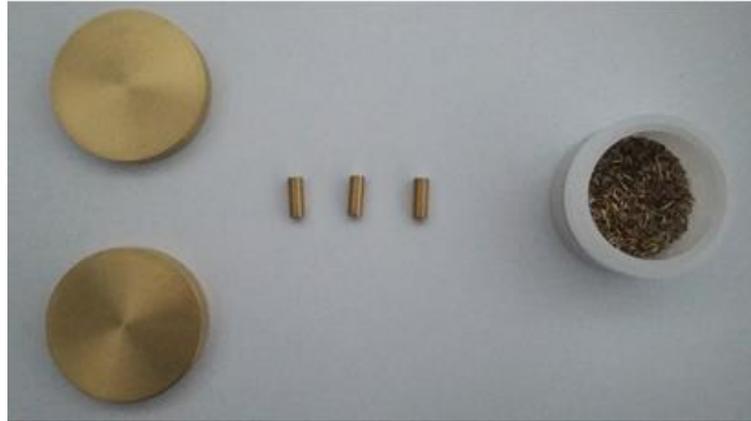


Figura 13: Amostras de latão com diferentes geometrias.

4.1 WDXRF (WDS)

Foi utilizado um equipamento de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) da marca Bruker, S8 TIGER 1kW, do Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons (LIFE), do Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O espectrômetro é do tipo sequencial, utilizando um tubo de raios-X com anodo de ródio (Rh) e uma janela de saída de berílio (75 μm de espessura) e operando sob as seguintes especificações: potência de 1kW, tensão de no máximo 50 kV e corrente de no máximo 50 mA. Os cristais analisadores utilizados foram XS-55 (${}_{8}\text{O} - {}_{12}\text{Mg}$), PET (${}_{13}\text{Al} - {}_{17}\text{Cl}$) e LIF (${}_{19}\text{K} - {}_{92}\text{U}$, com algumas exceções).

Inicialmente medimos os discos, colocados diretamente no porta-amostra (Figura 14). Os cilindros foram medidos fixados a um disco de carbono, através do revestimento com um filme próprio para XRF (3525 ultralene de 4 μm de espessura da marca SPEX SamplePrep), que é considerado invisível para o equipamento (Figura 15). Por último foi analisada a limalha, medida em um container menor, preenchido da forma mais homogênea possível e coberto pelo filme de XRF (Figura 16).



Figura 14: Porta-amostras com discos de latão.

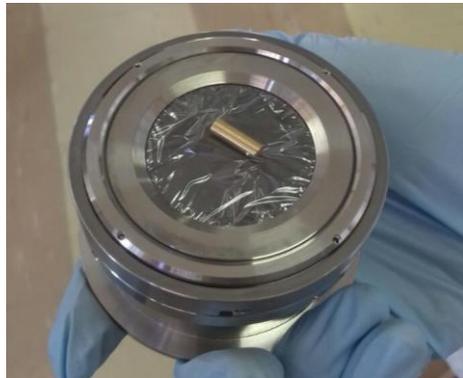


Figura 15: Porta amostra com um cilindro posicionado no centro de um disco de carbono, com o disco e o parafuso recobertos por filme ultralene.



Figura 16: Porta amostra com a limalha de latão, recoberto com filme ultralene.

O equipamento de WDXRF, Bruker S8 Tiger, utiliza um software de análise chamado QUANT-EXPRESS. O método de correção da matriz utilizado foi o Alfas Variáveis. As amostras são avaliadas com métodos de medições pré-definidos e o software requer que sejam

especificados alguns parâmetros sobre a amostra e sobre o método de análise a ser utilizado, antes que a mesma seja realizada, de forma a otimizar os resultados. Esses parâmetros são a identidade da amostra, material, preparação, modo da análise, diâmetro da máscara e método de medida. Um esclarecimento sobre esses parâmetros e o método de correção de matriz pode ser encontrado no Anexo B.

Cada amostra recebeu um nome de acordo com sua geometria e um número que foi marcado na mesma, de modo a permitir a distinção entre amostras. Foi informado ao software que as amostras eram sólidas, sem preparação extra e que consistiam basicamente de metais. A análise foi feita no vácuo com uma máscara de 34 mm e no modo de “Full Analysis”.

Para investigar se a posição do cilindro no disco de carbono influenciava no resultado obtido outra medida foi realizada com o mesmo cilindro. Dessa vez a amostra não foi centralizada no disco, mas sim lateralizada, mantendo-se o mesmo método de fixação com o filme de XRF (Figura 17).

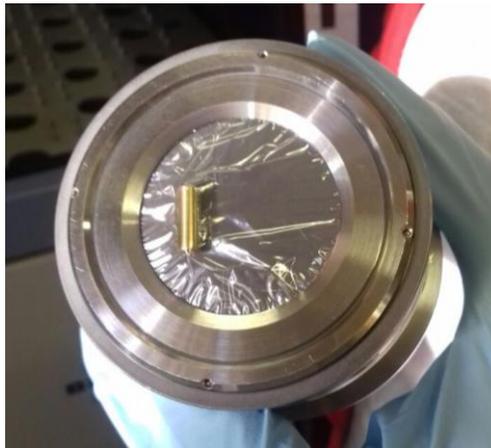


Figura 17: Porta-amostra com o cilindro lateralizado.

Os parâmetros testados no WDXRF foram:

- Dependência geométrica;
- Posição da amostra;
- Limpeza de superfície;

4.2 EDXRF (EDS)

As mesmas amostras foram analisadas usando fluorescência de raios-X com dispersão de energia (EDXRF) acoplada a um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da marca Hitachi, modelo TM3000, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN). O EDXRF é composto por um Scan Generator (60-240V, 50/60Hz e 25W) e X-Flash Silicon Drift Detector (SDD) da marca Bruker, com área ativa de 30 mm², resolução de energia de 154 eV (para o Cu K α) e capacidade de detecção do boro (${}_{5}B$) até o amerício (${}_{95}Am$).O equipamento é refrigerado por efeito Peltier. O tempo de detecção usado foi de 180 segundos atingindo uma média de 1,3 kcps (kilocontagem por segundo). A eficiência de detecção e a calibração do equipamento foram testadas com um material padrão de referência, uma amostra de cobre puro em formato de disco.

Para realização das medidas, as amostras foram fixadas em um suporte de alumínio padrão do equipamento por meio de uma cola de carbono (Figura 18). Foi garantido que a cola estava seca antes da realização da medida, e que nenhum vestígio da mesma se encontrava na superfície a ser analisada. A altura adequada para a medição foi ajustada com auxílio do medidor suporte do equipamento (Figura 19). A amostra deve estar rente à borracha branca, porém estas não devem estar em contato.



Figura 18: Amostras de latão fixadas por cola de carbono em um disco suporte de metal.

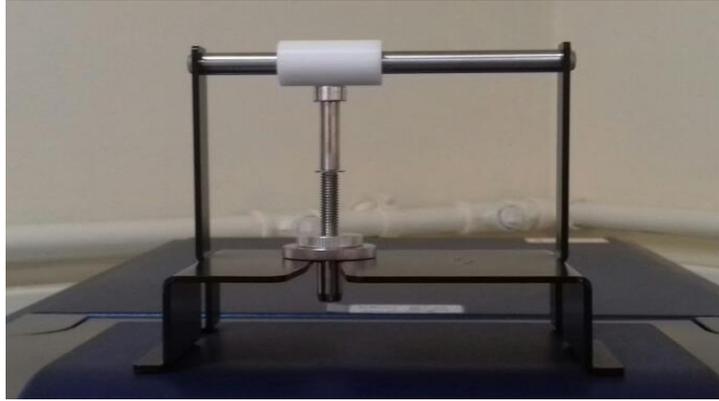


Figura 19: Altura suporte para o ajuste da altura adequada da análise.

O software utilizado para a análise qualitativa e quantitativa no EDS foi o QUANTAX 70. Foi escolhido o modo *Mapping Mode*, onde as análises qualitativa e quantitativa são feitas a partir da seleção da região de interesse na imagem de microscopia e o método *Analy*, que entrega uma voltagem padrão para a análise química (15 kV). A distribuição dos elementos (mapa dos elementos) é feita dentro da região escolhida visualmente no microscópio eletrônico. Foi escolhida a região central dos discos e o centro longitudinal dos cilindros (figura 20).

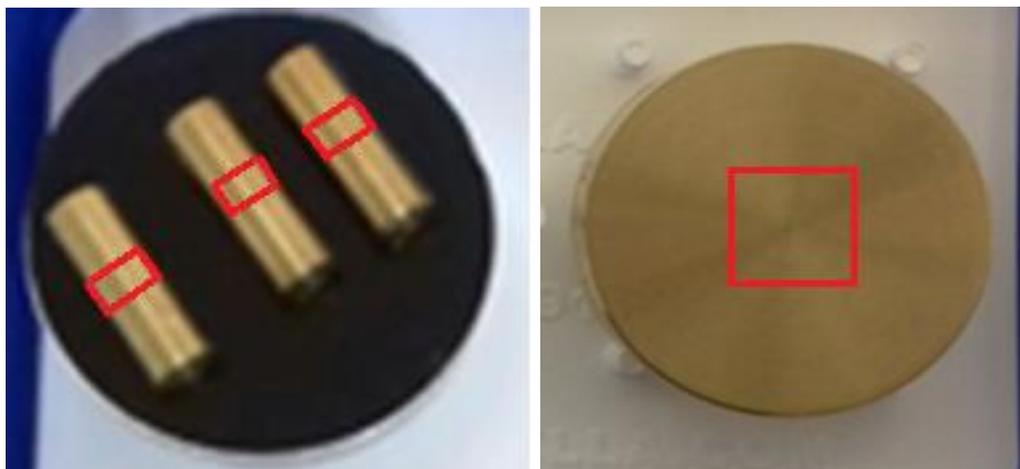


Figura 20: Região nos cilindros e nos discos escolhida para análise.

A análise quantitativa consiste na avaliação da razão entre raios-X característicos (picos) e o ruído de fundo, reduzindo assim as incertezas relativas a níveis mais aceitáveis. A correção de matriz é a chamada ZAF, com base nos efeitos do número atômico (Z), efeitos de absorção (A) e efeitos secundários da fluorescência (F). Mais sobre o QUANTAX 70 pode ser lido no Anexo C.

Parâmetros testados no EDXRF:

- Dependência da região de análise;
- Dependência geométrica;
- Limpeza de superfície;
- Medidas em função do tempo;
- Influência da adsorção de elementos da atmosfera.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 WDXRF (WDS)

5.1.1 Dependência Geométrica

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos com as diferentes geometrias em um equipamento de WDXRF. Como já esperado pela composição nominal do latão as maiores concentrações encontradas foram para o Cu e Zn, e o elemento extra de maior concentração foi o Pb. Os outros elementos detectados, completando a normalização de 100%, foram: Na, Sn, Fe, As, Si, Ca, S, Al, Ni, Cl. As concentrações calculadas pelo software são concentrações de massa. Elementos mais leves, como C e O, não foram analisados, pois o equipamento utilizado não possui o cristal apropriado para a sua detecção. O procedimento forneceu uma estimativa das concentrações relativas dos elementos quantificados em relação um ao outro.

A incerteza apresentada na tabela 1 é a incerteza na concentração, incluindo também a incerteza de preparação e a da calibração, e foi fornecida pelo software. Esta incerteza consiste na incerteza estatística da intensidade convertida em concentração pelo coeficiente de calibração e matriz de correção. A incerteza pode ser influenciada por outros fatores nas medições, como: estatística de contagem, determinação da profundidade do volume de interação, ângulos, avaliação da área do fotopico, entre outros. Para minimizar estes fatores, as medidas foram realizadas sempre utilizando os mesmos parâmetros de máquina.

Como todas as amostras foram obtidas de uma mesma peça de latão, era esperado que as concentrações encontradas em cada uma das geometrias fossem compatíveis dentro da faixa da incerteza. É possível observar pela tabela 1 e pela figura 21, que a concentração dos elementos foi reprodutível para os discos. Estes possuem concentrações compatíveis para o Cu, Zn e Pb, assim como para os outros elementos da amostra. A reprodutibilidade também ocorreu entre os cilindros, que apresentam uma faixa de incerteza maior. Os resultados entre cilindros e discos, entretanto, não são compatíveis. A alta incerteza estatística encontrada para o Pb nos cilindros, principalmente no cilindro 1, torna a determinação da quantidade deste elemento questionável. A limalha apresentou uma concentração de elementos outros que não Cu, Zn e Pb, maior que a encontrada para as outras geometrias, o que pode ter sido causado no processo de fabricação.

Os desvios entre o disco 1 e o disco 2 foram de no máximo 0,2%, 0,2% e 1% para o Cu, Zn e Pb, respectivamente. Os cilindros apresentaram desvios de no máximo 8% para o Cu, 13% para o Zn e 26% para o Pb, quando comparados com os discos. Já a limalha, quando comparada com os discos, obteve um desvio de 2%, 9% e 28%, para o Cu, Zn e Pb respectivamente.

Os resultados permitem considerar satisfatória a validação da metodologia para diferentes geometrias. Entretanto, como foi possível perceber pela tabela 1, os resultados para os cilindros em comparação com a geometria padrão (discos), apresentam uma diferença na faixa de uns 3-5% para os elementos principais, Cu e Zn, e uma incerteza muito alta para o Pb. Dessa forma, quando análises são realizadas com geometrias não convencionais, uma incerteza adicional, além daquela fornecida pelos softwares, deve ser levada em consideração devendo a mesma ser avaliada por medidas prévias como as apresentadas neste trabalho.

Tabela 1: Concentrações dos elementos detectados pelo WDXRF por geometria da amostra.

Elementos	Concentração (%)					
	Disco 1	Disco 2	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3	Limalha
Cu	61,2 ± 0,2	61,3 ± 0,2	65,8 ± 0,8	64,6 ± 0,8	64,4 ± 0,7	60,0 ± 0,3
Zn	34,0 ± 0,1	33,9 ± 0,1	29,5 ± 0,6	30,0 ± 0,6	31,7 ± 0,5	30,9 ± 0,2
Pb	3,0 ± 1,0	3,0 ± 1,0	2,3 ± 44*	3,3 ± 13*	2,0 ± 16*	4,0 ± 1,0
Outros	2	2,1	2,4	0,4	1,5	5

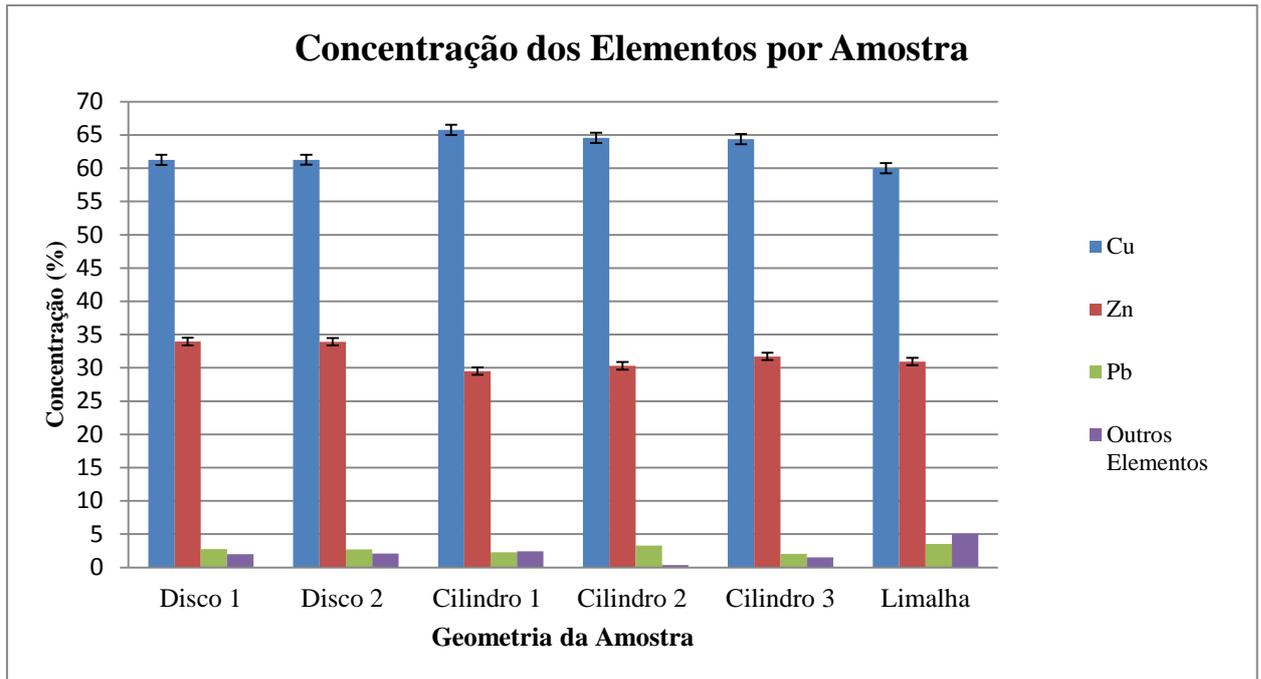


Figura 21: Concentração de massa dos elementos por geometria de amostra.

Para garantir que as medidas realizadas com os cilindros não sofreram influência dos elementos contidos no disco de carbono utilizado como base, este foi analisado separadamente. Como mencionado anteriormente, o equipamento não possui o cristal adequado para a medida do carbono, então este elemento não foi detectado. Porém os resultados apresentaram elementos que não aparecem nas medidas com os discos. Foram encontrados Pd, Ru e Si, com concentrações de 0,13%, 0,09% e 0,02%, respectivamente, todos com incerteza de ordem de grandeza maior que as medidas dos mesmos. Em face da incerteza, não se pode dizer que estes elementos estejam realmente presentes. Então, é possível concluir que os discos de carbono não influenciam os resultados encontrados com os cilindros de latão.

5.1.2 Posição da Amostra

Os resultados obtidos para as medidas com cilindro centralizado e lateralizado (item 4.1) estão apresentados na tabela 2. Observa-se que a mudança de posição da amostra no suporte não influenciou significativamente na concentração dos elementos principais. A nova medida apresentou valores compatíveis para o Cu e Zn, apresentando um desvio de 2% e 3%, respectivamente. O Pb não foi detectado na medida com o cilindro lateralizada. Porém, como

já foi mencionado no item anterior, a medida do chumbo nesta geometria é questionável devido a sua alta incerteza.

Tabela 2: Concentrações do cilindro 3 lateralizado e centralizado

Elementos	Concentração (%)	
	Cilindro 3 Lateralizado	Cilindro 3 Centralizado
Cu	65,7 ± 0,8	64,4 ± 0,7
Zn	32,7 ± 0,6	31,7 ± 0,5
Pb	-	2,0 ± 16*
Outros	0,5	1,5

5.1.3 Limpeza de Superfície

Os manuais recomendam que as amostras a serem analisadas com o propósito de caracterização química sejam manuseadas com cuidado para evitar inserir contaminações (elementos que não façam parte da natureza da amostra). Para verificação de possíveis contaminações devido à manipulação efetuaram-se novas medidas, nas quais a superfície das amostras foi cuidadosamente limpa antes das mesmas. Para isso foi utilizado o álcool etílico garantindo-se primeiro que a superfície da amostra estivesse seca antes de ser medida, para evitar contaminação pelos componentes do álcool. Após a limpeza as amostras foram manuseadas com pinças e luvas. Fizemos este procedimento para os discos e os cilindros. A limalha não foi utilizada neste teste, pois não existe uma maneira efetiva de limpar a superfície da mesma.

Os resultados obtidos após a limpeza forem comparados com os anteriores, obtidos sem limpeza prévias, e estão apresentados na figura 22. É visível que a limpeza de superfície com o álcool etílico não afetou as concentrações detectadas dos elementos principais. Exceto para o cilindro 1, que apresentou uma maior concentração de Cu ao ser medido com a superfície limpa, porém isso pode ser explicado pelo fato de que nessa medida o Pb não foi observado. Os desvios encontrados para as medidas com as superfícies com e sem limpeza variaram para o Cu um máximo de 0,9% em todas as amostras, exceto para o cilindro 1, onde

o desvio foi de 3,2% para o Cu, e um máximo de 2% para o Zn. O desvio encontrado para o Cu no cilindro 1 ocorreu devido a não detecção de Pb na medida com a superfície limpa, pois este elemento já havia apresentado uma alta incerteza em sua medição com a superfície sem limpeza. E, como foi feita uma padronização para 100%, a porcentagem que representava a concentração do chumbo na amostra foi redistribuída para os outros elementos de acordo com as intensidades com que eles foram detectados nessa nova análise.

Esses valores permitem afirmar que não há diferença significativa entre as concentrações dos elementos obtidas com o WDXRF com e sem limpeza da superfície, que pode ser explicado pela penetração dos fótons na amostra (entre μm e mm), o que mascara possíveis alterações que ocorram na superfície.

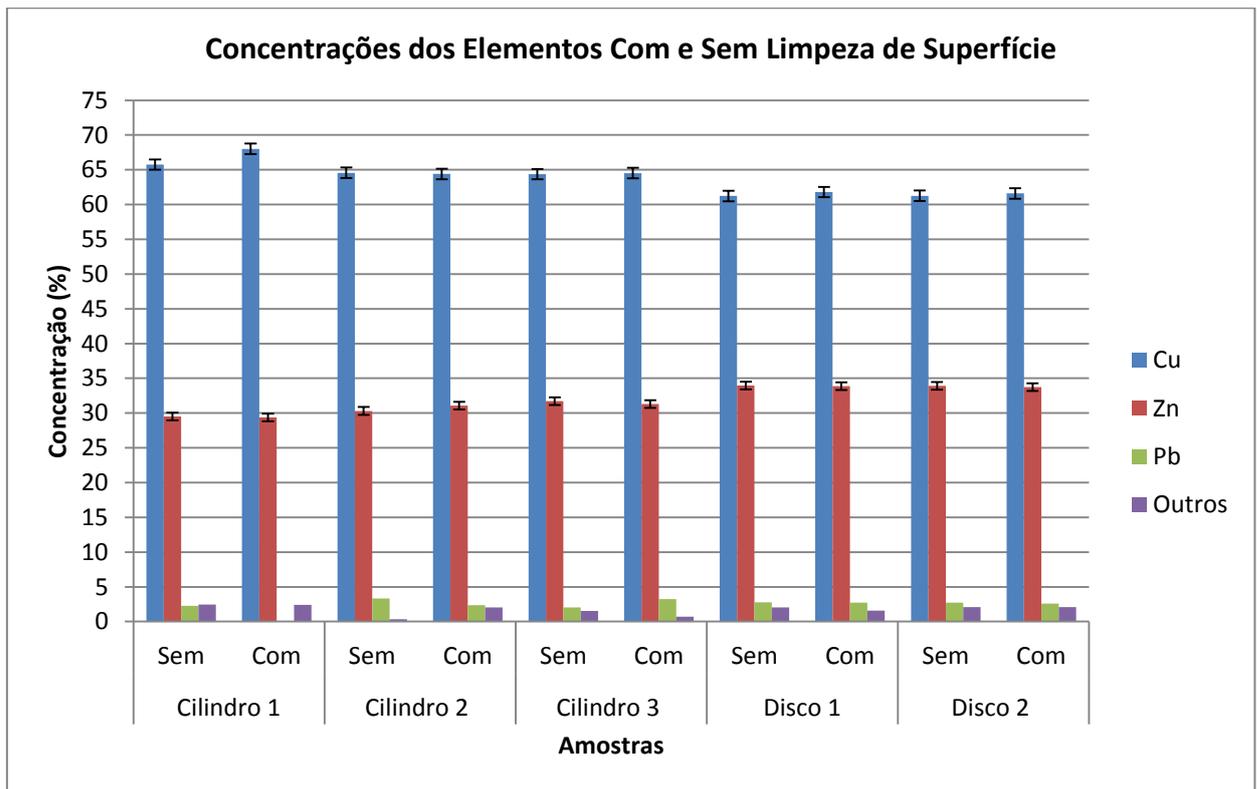


Figura 22: Concentrações dos elementos por tratamento de superfície para cada geometria, com e sem limpeza prévia.

5.2 EDXRF (EDS)

Antes das amostras serem medidas no equipamento de SEM/EDS, a eficiência de detecção do mesmo foi testada utilizando uma amostra de referência composta apenas de cobre. Não foi selecionado nenhum elemento no mapa de elementos do software, deixando assim que o mesmo apresentasse automaticamente aqueles que tivessem alta concentração. O equipamento detectou 100% cobre, como era esperado.

O software fornece concentração de massa e a atômica. Foi escolhido apresentar neste trabalho a primeira, por questão de comparação com o WDXRF que fornece apenas a concentração de massa.

5.2.1 Região de Análise

Como o equipamento permite a seleção da área que será analisada, foi feito um teste para saber a influência de medir a amostra em diferentes regiões. Foram feitas três medidas no disco 1: região central, à esquerda e à direita do centro. Os resultados estão apresentados na tabela 3. Os elementos detectados em maior concentração foram Cu, Zn, C e Pb, e os outros elementos completando 100% foram: Ni, Fe, Ca, Al, Si, Cl, Sn, S, As e O. Como o EDXRF analisa quimicamente em uma profundidade na faixa dos nm, pode se afirmar que as concentrações apresentadas na tabela 3 consistem na composição superficial da amostra.

As concentrações para os elementos principais demonstram que a superfície da amostra não é homogênea. Para o Cu e C, essas concentrações foram consideradas compatíveis, pois se encontram dentro da margem da incerteza, porém, para o Zn e Pb, isso não ocorreu. Como é possível ver na figura 23, o chumbo se encontra espalhado de forma não homogênea na superfície do disco.

Tabela 3: Comparação entre as medições em diferentes regiões da mesma amostra

Elementos	Disco 1		
	Esquerda	Centro	Direita
Cu	50,9 ± 1,8	47,9 ± 1,6	50,5 ± 1,7
Zn	33,6 ± 1,2	29,0 ± 1,0	31,9 ± 1,1
C	13,3 ± 2,5	18,6 ± 3,0	15,1 ± 2,7
Pb	1,4 ± 0,1	3,9 ± 0,2	2,1 ± 0,1
Outros	0,8	0,51	0,4

Pode-se concluir que para a caracterização de uma amostra extensa é necessário se efetuar a medidas em diferentes regiões. Para efeito de comparação entre diferentes amostras, escolhemos a região central nos discos e o centro longitudinal dos cilindros (figura 20), pois apresentam marcas em sua topografia que foram utilizadas como ponto de referência nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, garantindo assim que as medidas foram sempre realizadas na mesma região.

5.2.2 Dependência Geométrica

As amostras de latão com diferentes geometrias foram analisadas pelo equipamento de SEM/EDS e os resultados estão apresentados na tabela 4. É possível perceber que as concentrações dos elementos de maior quantidade não se mantêm constantes dentro de uma mesma geometria, como acontece para o WDXRF, porém são compatíveis para os discos e não são compatíveis para todos os cilindros. Podendo ser devido aos elementos extras que foram encontrados em maiores e menores concentrações na superfície para as diferentes geometrias. O carbono foi o elemento extra encontrado em maior quantidade em todas as amostras, tendo sua concentração variando de 6% a 24% e podendo ser proveniente da adsorção de carbono por exposição à atmosfera.

O desvio na concentração dos elementos de um disco para outro foi de 5% para o Cu, 6% para o Zn, 9% para o C e 168% para o Pb. Os cilindros apresentaram desvio em

comparação com a média dos discos variando um máximo de 5%, 11%, 32% e 80%, para o Cu, Zn, C e Pb respectivamente. E, para a limalha, foram obtidos desvios, em comparação com a média dos discos, de 0,6% para o Cu, 6% para Zn, 65% para o C e 240% para o Pb. Como há uma variação superficial da concentração de elementos para todas as amostras, não se sabe o quanto dessa incerteza relativa é realmente em função da geometria da amostra ou do ponto escolhido da mesma. Como a análise é feita com o feixe de elétrons focalizado em uma região pequena de interesse e não na amostra como um todo, não é possível afirmar que a geometria da amostra tenha um papel importante.

Tabela 4: Concentrações dos elementos principais detectados pelo EDXRF por geometria da amostra.

Elementos	Concentração (%)					
	Disco 1	Disco 2	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3	Limalha
Cu	48 ± 2	50 ± 2	52 ± 2	47 ± 2	50 ± 2	50 ± 2
Zn	29 ± 1	31 ± 1	26,4 ± 0,9	27,4 ± 0,9	30 ± 1	31,5 ± 0,9
C	19 ± 3	17 ± 3	20 ± 4	24 ± 4	19 ± 4	6,0 ± 3,0
Pb	3,9 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0	9 ± 2
Outros	0,2	0,6	0,5	0,9	0,9	4

A concentração encontrada para o Pb variou entre as amostras, sendo maior para a limalha. Com o objetivo de investigar esse fato, foi feita uma imagem de microscopia eletrônica de varredura em um espécime de cada geometria. As imagens estão apresentadas na figura 23, onde as regiões brancas representam o chumbo. É visível que a limalha apresenta maior quantidade de chumbo. Isso pode ser devido ao processo de usinagem utilizado, já que, na fabricação, a limalha tem maior contato com a máquina de corte, que é a provável fonte do chumbo.

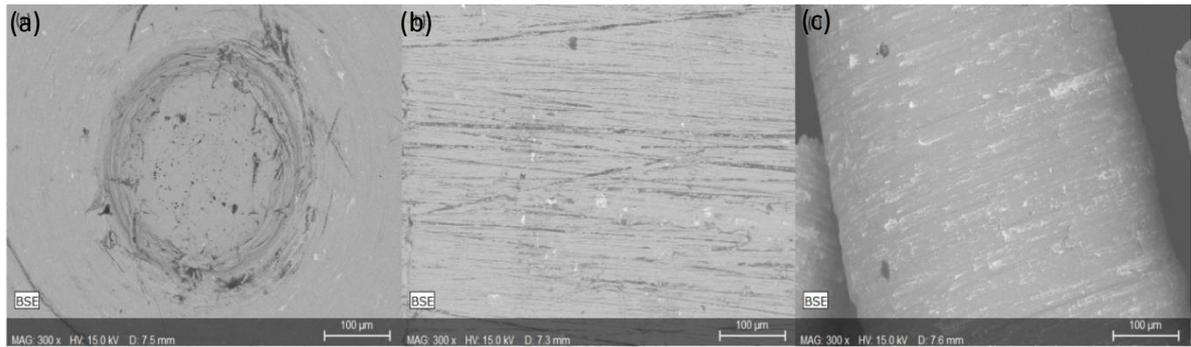


Figura 23: Imagem de microscopia eletrônica de varredura para um espécime de cada geometria: (a) disco, (b) cilindro, (c) limalha. As regiões brancas na imagem representam o chumbo.

5.2.3 Limpeza de Superfície

Assim como o equipamento de WDXRF, o equipamento de SEM/EDS também recomenda que as amostras sejam manuseadas com cuidado e que a superfície das mesmas esteja limpa, livre de gordura. Dessa forma, o mesmo procedimento anterior foi utilizado, as superfícies foram limpas com álcool etílico e as amostras foram manuseadas com pinças e luvas. As medidas foram efetuadas imediatamente após a limpeza. A comparação entre os resultados obtidos anteriormente, sem limpeza, e os resultados com a superfície limpa está apresentada na figura 24. Assim como para o WDXRF, neste também não foi possível medir a superfície da limalha limpa, por falta de uma técnica eficiente para a mesma.

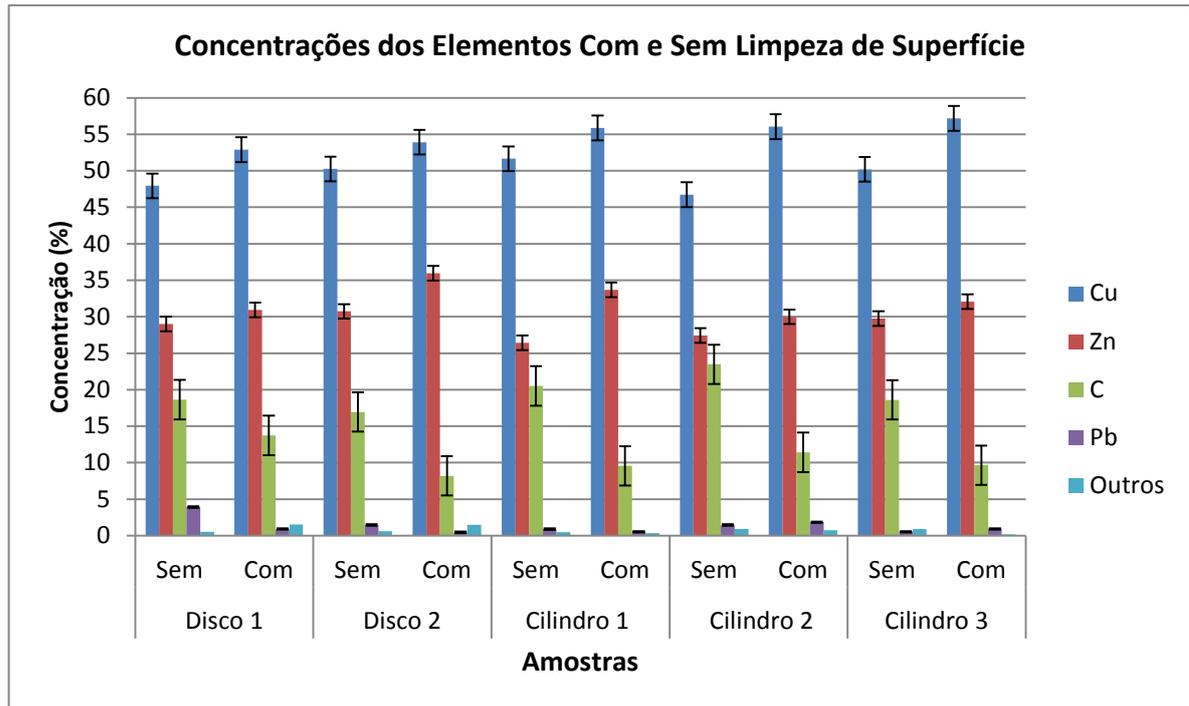


Figura 24: Comparação entre as concentrações dos elementos em maior quantidade por tratamento de superfície por geometria da amostra.

Todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento geral: a concentração de cobre e zinco detectada aumentou para a superfície limpa e a de carbono diminuiu. Observando o gráfico, podemos afirmar que a compatibilidade dos resultados apresentada para os discos na superfície sem limpeza não se manteve na superfície limpa. A concentração de carbono no disco 2 diminuiu e a concentração de zinco aumentou mais do que a do disco 1. A compatibilidade das concentrações dos elementos principais não ocorria para todos os cilindros na superfície sem limpeza. Porém, com a superfície limpa, os três cilindros apresentaram resultados compatíveis para o cobre e o carbono, mas não para o zinco.

O Zn teve sua concentração aumentada após as superfícies serem limpas, entretanto esse aumento não ocorreu de forma sistemática em nenhuma geometria. O disco 1, o cilindro 2 e o cilindro 3 apresentaram um aumento que se manteve dentro da margem da incerteza da concentração na superfície antes da limpeza, Já o disco 2 e o cilindro 1 apresentaram um aumento significativo em suas concentrações de Zn.

As concentrações do Pb variaram em menos de 1% em todos os casos, exceto para o disco 1, que possuía 3,92% de Pb com a superfície sem limpeza e passou a ter 0,92% para a superfície limpa.

Os desvios entre as medidas da superfície limpa em comparação com a superfície sem limpeza foram nos discos de no máximo 10% para o Cu, 17% para o Zn, 52% para o C e 76% para o Pb. Os cilindros apresentaram desvios de no máximo 20%, 27%, 53% e 77% para o Cu, Zn, C e Pb respectivamente. As variações das concentrações dos elementos principais foram significativamente altas da superfície sem limpeza para a superfície limpa.

5.2.4 Mudança da Composição em Função do Tempo

Com o objetivo de verificar mudanças na composição da superfície do latão em função do tempo, as amostras foram medidas imediatamente depois de serem limpas com álcool etílico e deixadas expostas ao ambiente controlado do laboratório ao longo de dias. O intervalo de tempo entre as medidas ia sendo aumentado caso não fosse observada nenhuma diferença entre medidas subsequentes.

A vida útil do filamento de tungstênio que permite a emissão termiônica de elétrons no equipamento do SEM/EDS é de 100 horas. Desligar e ligar a máquina várias vezes dentro desse período de tempo aumenta a possibilidade do filamento queimar, portanto, para poupar tempo de máquina, esta análise foi realizada apenas com os cilindros, que foram montados em uma mesma base, permitindo analisar as três amostras de uma única vez. Para garantir que todas as medições fossem feitas na mesma região e assim possibilitar uma comparação, foram marcados dois pontos de referência, ponto A e ponto B, na região central dos cilindros (figura 25).

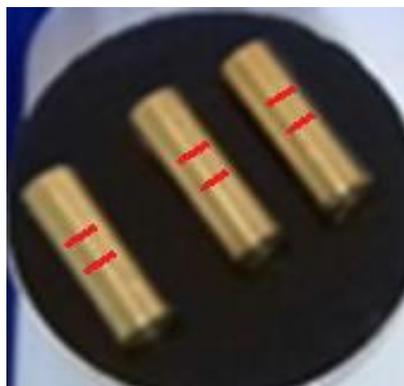


Figura 25: Pontos de referência nos cilindros. Ponto superior é o ponto A e o inferior é o ponto B.

As figuras 26, 27 e 28 apresentam a concentração dos elementos principais ao longo do tempo para os cilindros 1, 2 e 3 respectivamente.

Era esperado que por ficarem expostas à atmosfera, as amostras adsorvessem carbono em sua superfície, aumentando a concentração detectada para esse elemento ao longo do tempo de medição, até atingir o valor máximo, próximo aos apresentados na tabela 4. Ao observar os gráficos apresentados nas figuras 26, 27 e 28, foram percebidas flutuações na concentração de cada elemento, porém não pode ser afirmado que houve uma evolução, principalmente ao se observar o gráfico da figura 27a, ponto A do cilindro 2, que se manteve basicamente constante ao longo dos 4 dias de medições.

Os gráficos da figura 27, do cilindro 2, e os da figura 28, do cilindro 3, demonstraram um comportamento constante do carbono ao longo do tempo, com pequenas flutuações que podem ser interpretadas como variações na detecção do equipamento. Porém, pela observação dos gráficos não é possível perceber uma relação bem estabelecida entre os elementos principais Cu, Zn e C. Em alguns momentos há a variação entre as concentrações do Cu e do Zn, sem que haja variação da concentração de C, no ponto A do cilindro 1 (figura 26a), e que também aparece de forma exagerada nos gráficos do ponto B do cilindro 1 (figura 26b), cilindro 2 ponto B (figura 27b) e cilindro 3 ponto A (figura 28a). A variação desses elementos então não poderia ser explicada pelo fato da amostra ter ficado em exposição à atmosfera e pode ser interpretada como uma flutuação acrescentada pelo próprio equipamento, evidenciando falta de reprodutibilidade.

A concentração de carbono encontrada na primeira medida realizada com a superfície sem limpeza dos cilindros foi na faixa de 19-24% e a não ocorrência do aumento da concentração do mesmo ao longo do tempo de exposição pode ser explicada pelos seguintes fatores: quando a amostra é inserida em vácuo, o efeito combinado do feixe de elétron e as moléculas residuais de hidrocarboneto da atmosfera promove uma contaminação na superfície. Essa camada de contaminação é rica em carbono, levando a uma superestimação do carbono na amostra [47]. Outro ponto que deve ser levado em consideração é que as amostras foram analisadas primeiro no WDXRF, sendo expostas a diferentes atmosferas, antes de serem medidas no EDXRF com a superfície sem limpeza. Porém, após a limpeza da superfície dessas para a medição no EDXRF, as mesmas foram mantidas em ambiente controlado, sempre à mesma temperatura e com baixa variação de umidade. Isto pode

justificar a alta concentração de carbono na primeira medida e a baixa variação do mesmo ao longo do tempo após a limpeza da superfície.

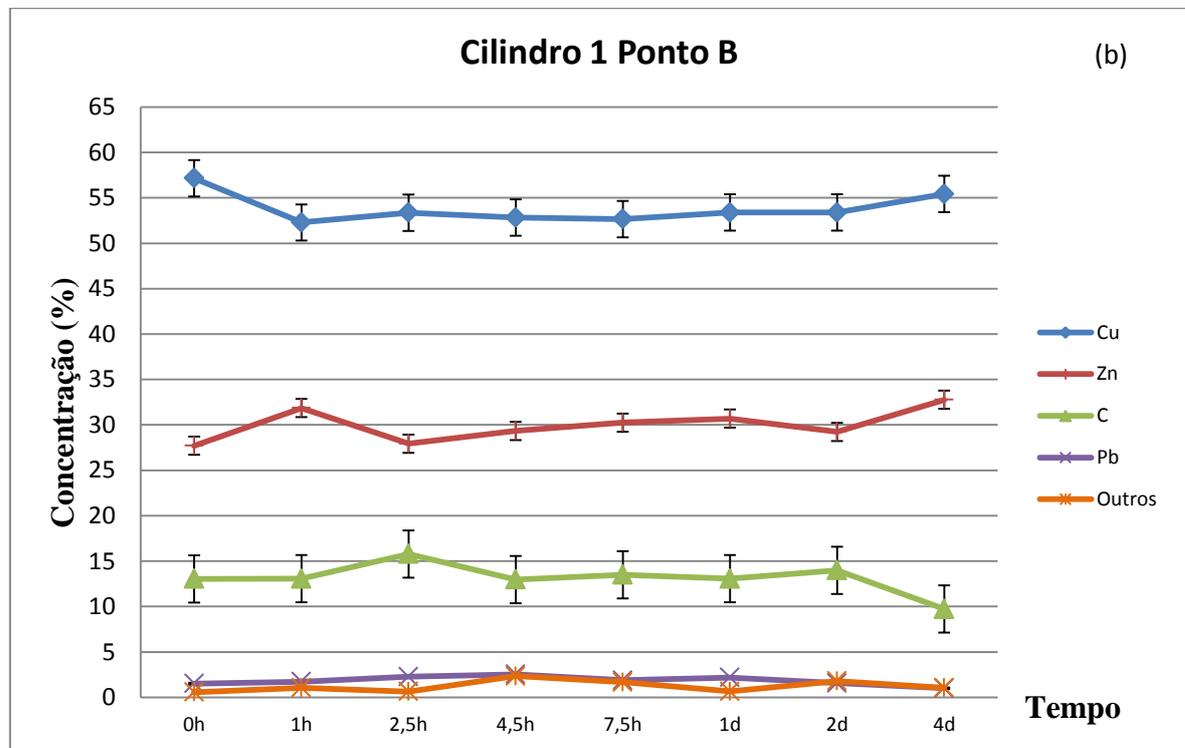
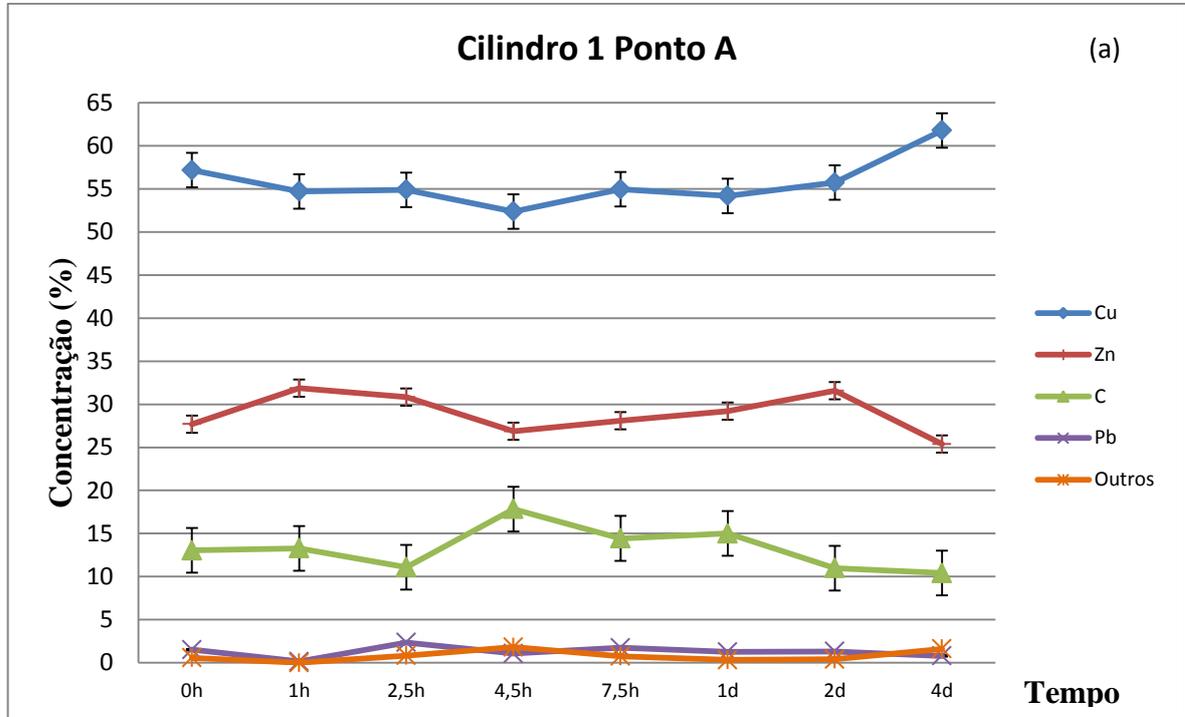


Figura 26: Concentração dos elementos principais do cilindro 1 ao longo do tempo. (a) ponto de referência superior e (b) ponto de referência inferior.

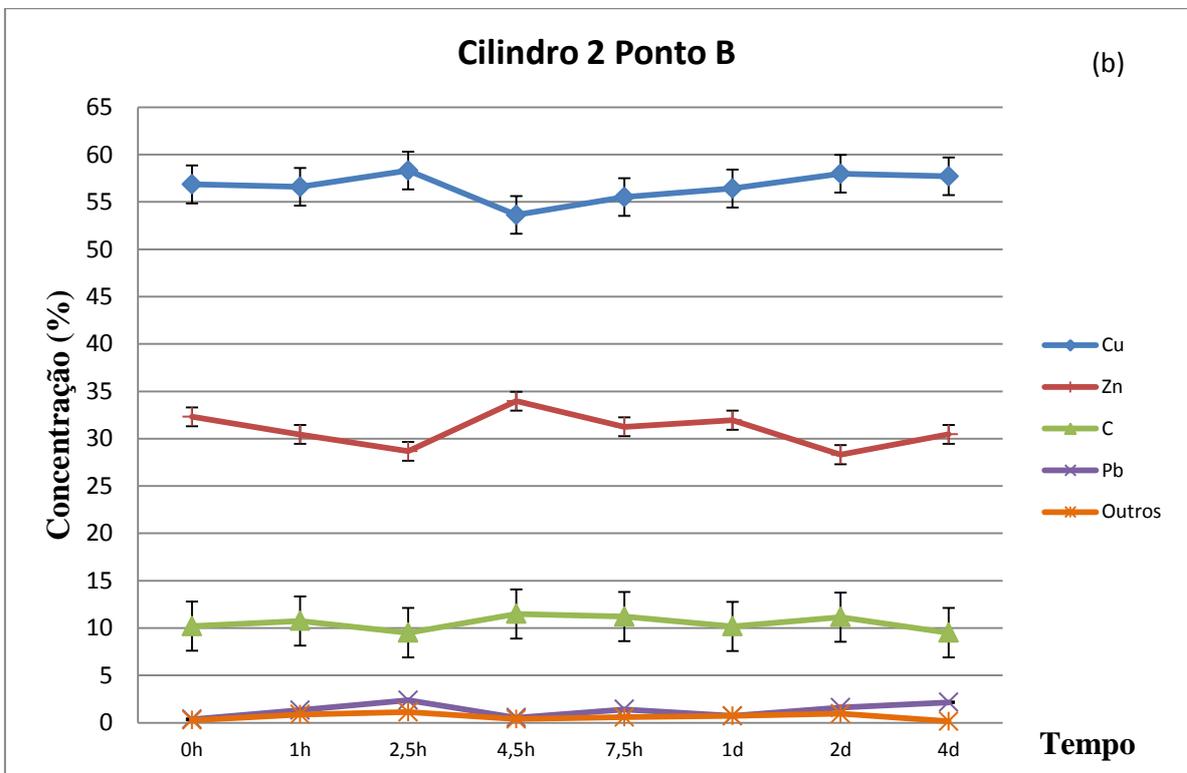
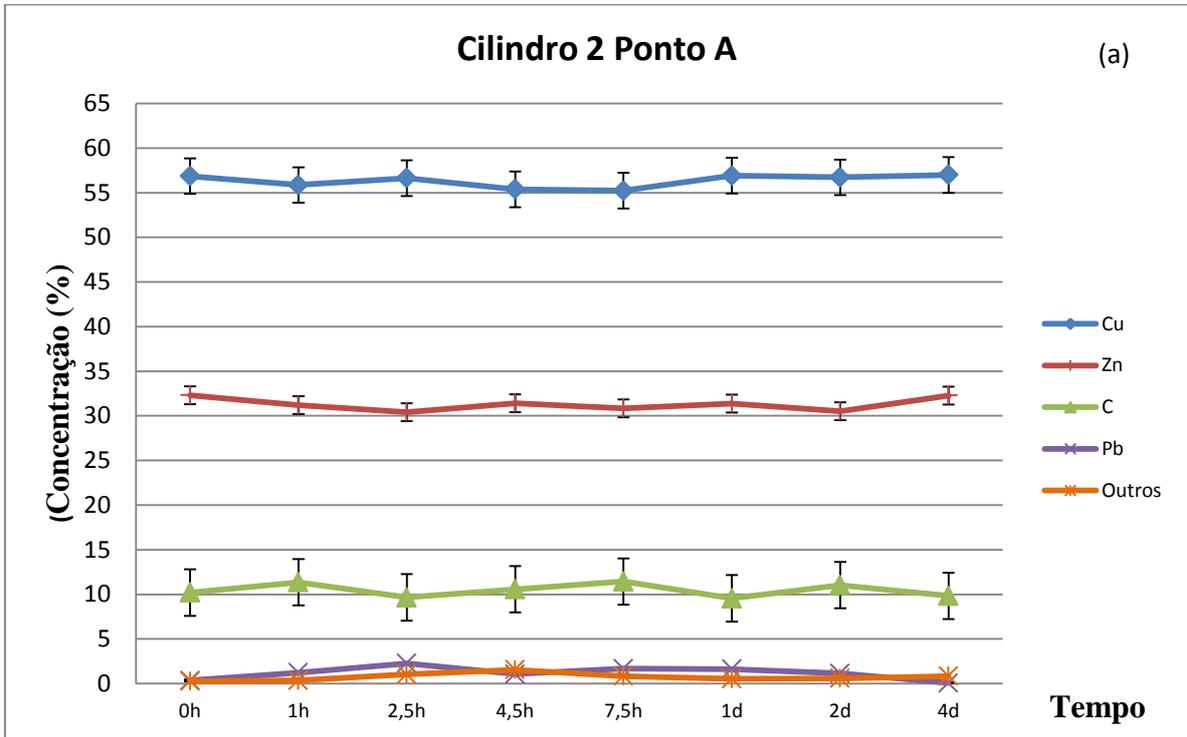


Figura 27: Concentração dos elementos principais no cilindro 2 ao longo do tempo. (a) ponto de referência superior e (b) ponto de referência inferior.

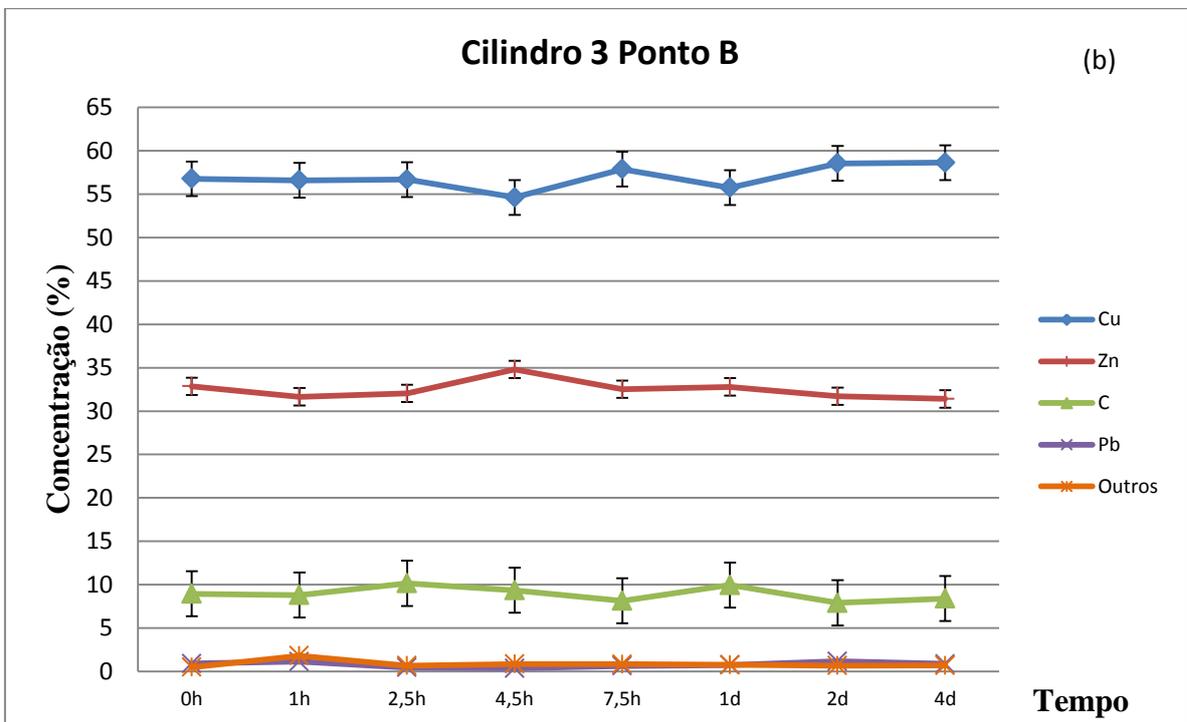
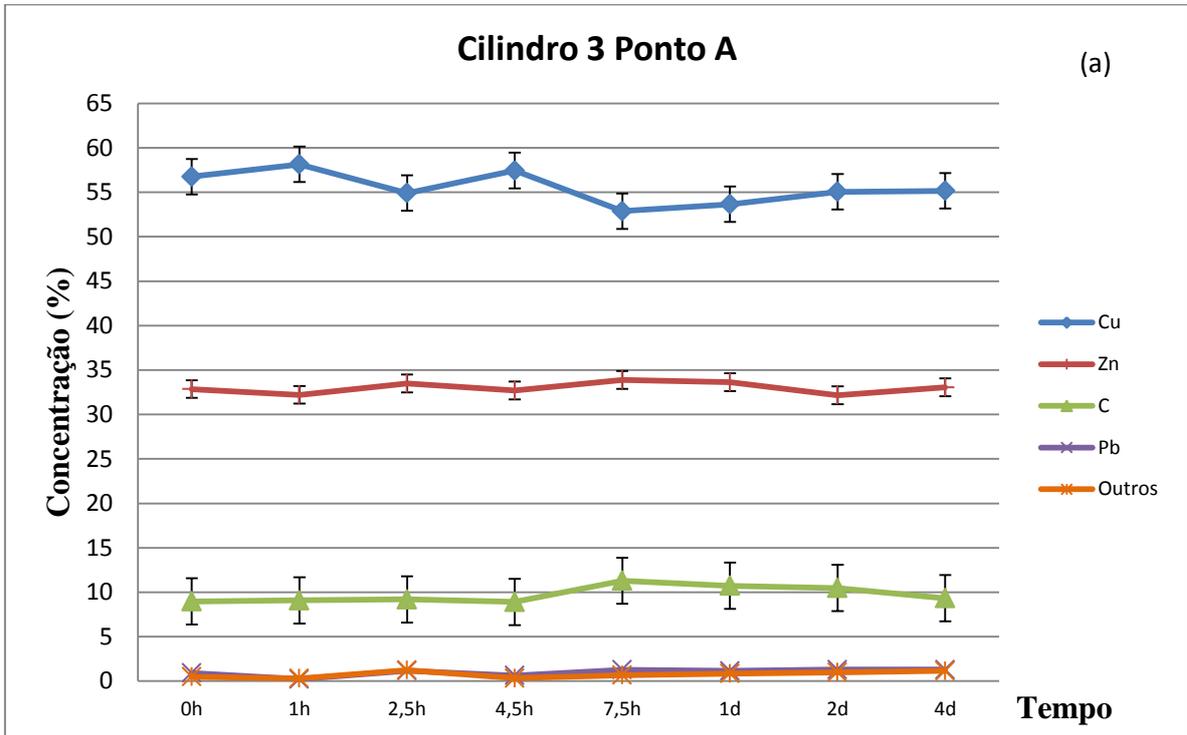


Figura 28: Concentração dos elementos principais para o cilindro 3 ao longo do tempo. (a) ponto de referência superior e (b) ponto de referência inferior.

5.2.5 Adsorção da Atmosfera

Por último, foi testada a influência dos elementos de adsorção da atmosfera, C e O, nas variações entre os resultados das amostras obtidas no estudo da influência geométrica. Para isso, foi realizada uma análise com as diferentes geometrias desconsiderando estes elementos. As amostras foram medidas novamente, excluindo-se o C e O na análise do software. Os resultados se encontram na tabela 5. A diferença entre as medidas com os discos foi de 1% para o Cu e Zn, sendo esta coberta pela incerteza, o que torna os resultados compatíveis. A concentração do Pb possui uma diferença significativa de um disco para outro. Os cilindros apresentaram uma variação maior na concentração do Cu e Zn, na faixa de 1-5% e 3-4%, respectivamente. Os cilindros 1 e 3 são compatíveis entre si, para o Cu e o Zn, quando considerada a faixa de incerteza. A compatibilidade nas concentrações não ocorre quando comparada com o cilindro 2. Já na limalha, foram encontradas concentrações de Cu e Pb que estão em concordância com os resultados encontrados para os discos, mas não é compatível com os resultados para os cilindros. A maior presença do Pb na limalha já foi explicada na figura 23.

Tabela 5: Concentração dos elementos principais das amostras de latão medidas no EDS, sem a detecção de carbono e oxigênio.

Elementos	Concentração (%)					
	Disco 1	Disco 2	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3	Limalha
Cu	60 ± 2	59 ± 2	62 ± 2	66 ± 2	61 ± 2	56 ± 2
Zn	36 ± 1	37 ± 1	36 ± 1	33 ± 1	37 ± 1	35 ± 1
Pb	$1,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0$	$0,6 \pm 0$	$0,7 \pm 0$	$8,3 \pm 0,4$
Outros	2	3,5	0,9	1,1	1,9	0,5

O desvio entre as medidas de um disco e outro foi de 2% para o Cu, 3% para o Zn, 300% para o Pb. Os desvios encontrados na comparação dos cilindros com os discos variaram um máximo de 10%, 11% e 60% para o Cu, Zn e Pb respectivamente. E, a limalha obteve desvio de 6% para o Cu, 4% para o Zn e 730% para o Pb.

Concluiu-se que mesmo retirando a influência do carbono na detecção dos outros elementos, ainda não há uma concordância entre as concentrações dos elementos principais nos cilindros e na comparação entre geometrias.

5.3 Comparação entre o WDXRF e o EDXRF

O WDXRF possui menor dependência de parâmetros na realização da análise em comparação ao EDXRF. A profundidade da camada analisada por cada técnica é um fator importante para definir se esta sofre dependência de parâmetros relacionados à superfície da amostra.

- Região de Análise

A região de análise não foi testada no método de WDXRF, pois este analisa a amostra como um todo. No EDXRF a região de análise foi demonstrada relevante para a medida devido ao fato de que a composição superficial da amostra não é homogênea.

- Contaminações da Atmosfera e Limpeza da Superfície

As contaminações da atmosfera e a limpeza da superfície não influenciaram os resultados obtidos pela técnica de WDXRF, pois esta analisa camadas mais profundas da amostra (na faixa de μm até mm). Por outro lado, o EDXRF se mostrou mais influenciado por parâmetros de superfície, por ser uma técnica que analisa camadas mais superficiais (na faixa de nm). Contaminações da atmosfera, como o carbono, também foi um fator importante, pois podem superestimar a concentração deste elemento na amostra. E, a limpeza da superfície também influencia os resultados obtidos, pois esta retira a camada mais superficial de contaminações da atmosfera da amostra e permite que o equipamento analise mais a fundo na amostra em si.

- Repetitividade das medidas

A repetitividade do WDXRF é maior que a do EDXRF. Diferentes posições da amostra no porta-amostra não altera de maneira significativa os resultados obtidos no primeiro método. Já no segundo, a repetitividade se torna mais difícil, pois não há como garantir que exatamente a mesma região está sendo analisada e as medidas em função do tempo mostraram flutuações que nem sempre estão dentro da faixa da incerteza.

Como as medidas no WDXRF não incluíam a análise de C e O na amostra, uma comparação entre as técnicas pode ser feita com os resultados do EDXRF em que a análise de C e O foi excluída. Esses resultados estão apresentados na tabela 6.

Os resultados obtidos para o Cu nos discos são compatíveis nas duas técnicas de fluorescência, entretanto o mesmo não ocorre para os outros elementos. Pelo fato do WDXRF ter apresentado uma influência da geometria da amostra nas análises, os resultados para todos os elementos nas geometrias não convencionais não foram compatíveis.

Tabela 6: Comparação entre os resultados do WDXRF e EDXRF sem a análise de C e O.

Elementos	Concentração (%)											
	EDXRF						WDXRF					
	D1	D2	C1	C2	C3	L	D1	D2	C1	C2	C3	L
Cu	60 ± 2	59 ± 2	62 ± 2	66 ± 2	61 ± 2	56 ± 2	61,2 ± 0,2	61,3 ± 0,2	65,8 ± 0,8	64,6 ± 0,8	64,4 ± 0,7	60,0 ± 0,3
Zn	36 ± 1	37 ± 1	36 ± 1	33 ± 1	37 ± 1	35 ± 1	34,0 ± 0,1	33,9 ± 0,1	29,5 ± 0,6	30,0 ± 0,6	31,7 ± 0,5	30,9 ± 0,2
Pb	1,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0	0,6 ± 0	0,7 ± 0	8,3 ± 0,4	3,0 ± 1,0	3,0 ± 1,0	2,3 ± 44*	3,3 ± 13*	2,0 ± 16*	4,0 ± 1,0
Outros	2	3,5	0,9	1,1	1,9	0,5	2	2,1	2,4	0,4	1,5	5

5.3.1 Comparação Com a Composição Nominal

O latão é uma liga composta basicamente de cobre (Cu) e zinco (Zn), e possui alguns outros elementos em menor porcentagem. Na maioria dos casos o chumbo (Pb) é o elemento extra mais encontrado.

Como as amostras foram retiradas de uma peça de latão de origem desconhecida, não se sabe qual é a concentração precisa dos elementos. Foi realizada uma busca com base nos resultados obtidos para o Cu, Zn e Pb e foram encontradas três marcas que apresentam composição semelhante aos resultados encontrados. Nenhuma marca apresentava carbono em sua composição. Os resultados obtidos (tabela 7) pelas duas técnicas para as amostras são

compatíveis com as informações de concentrações dadas pelas marcas encontradas. Para a limalha no EDXRF e os cilindros no WDXRF, os resultados não foram compatíveis. As concentrações do Pb também se encontram fora da faixa nominal, porém isso é explicado pelo fato de que esse elemento não é homogêneo na superfície das amostras, o que resultou em diferentes quantidades detectadas no EDXRF e pela alta incerteza apresentada pelos valores de concentração obtidos para o Pb no WDXRF.

Tabela 7: Comparação dos resultados obtidos nos dois métodos para todas as geometrias de amostras com os resultados de três marcas de latão.

Elementos	Concentração (%)								
	Teórico			EDXRF			WDXRF		
	Forjaflex	CLA	Forja	Discos	Cilindros	Limalha	Discos	Cilindros	Limalha
Cu	59-64,5	60-63	58-62,0	59,1-60,3	60,7-65,7	56	61,2-61,8	64,4-68,0	60
Zn	32,6-39,1	32,4-33,6	34,7-39,7	36,1-37,0	32,6-36,7	35	33,7-33,9	29-32	31
Pb	1,30-2,30	2,50-3,70	1,50-2,50	0,4-1,6	0,4-0,7	8	2,6-2,8	0-3,3	3.5
Outros	0,6	0,85	0,8	2,0-3,5	0,9-1,9	0,5	1,6-2,1	0,3-2,4	5

Apesar das amostras apresentarem uma variação na concentração dos elementos nas diferentes técnicas, todas elas poderiam ser comparadas com um valor teórico e identificadas como provindas de uma mesma marca. Por isso, apesar das técnicas serem diferentes, diferentes parâmetros terem sido utilizados durante a análise e existirem fatores distintos que influenciam as medidas em cada técnica, ambas são adequadas para a caracterização química e até uma possível identificação da amostra. Entretanto, para maior confiabilidade e para tornar possível a intercomparação dos resultados seria aconselhável uma padronização do método de análise.

6 CONCLUSÃO

As concentrações fornecidas pelos softwares dos equipamentos pesquisados não devem ser tomadas como resultados absolutos, pois foi verificado que diversos fatores podem influenciar nos resultados e em suas incertezas.

O WDXRF apresentou uma dependência com a geometria da amostra analisada. Análises feitas neste equipamento em geometrias diferentes da recomendada devem levar em consideração uma incerteza adicional nos resultados e serem validadas com medidas exploratórias. As diferenças encontradas entre os resultados não foi alta, porém pode ser significativa dependendo dos objetivos da análise. As medidas com WDXRF não demonstraram dependência com a posição da amostra no suporte e nem da limpeza da superfície.

Foi constatado que o EDXRF é uma técnica mais sensível a diversos fatores. Medir diferentes regiões de uma mesma amostra afeta os resultados. Um ponto importante é a limpeza da superfície antes de se efetuar as medidas, pois esta pode remover ou diminuir a concentração elementos na superfície. O ambiente em que a amostra foi exposta entre uma medição e outra pode também afetar o resultado obtido. Por último, há indícios de que flutuações do próprio equipamento podem interferir na análise. Os últimos dois pontos necessitam ser melhor analisados.

Comparações entre medidas realizadas com parâmetros diferentes acabam se tornando inconclusivas. Com isso, percebe-se a importância de uma padronização da análise química feita por equipamentos que utilizem a fluorescência de raios-X, tanto com fontes de elétrons, quanto com fontes de raios-X.

Os artigos que apresentam análises de composição química da superfície de implantes dentários muitas vezes não relatam os cuidados tomados com a amostra antes e durante a medição; assim como os parâmetros utilizados durante a análise como, por exemplo, a posição do implante no equipamento, a região específica da análise; e os parâmetros selecionados no software para os cálculos de concentração dos elementos. Nos parece fundamental o estabelecimento de um protocolo comum nas análises de implantes usando a fluorescência de raios-X com o objetivo de estabelecer uma intercomparação e parâmetros de reprodutibilidade que permitam uma melhor compreensão dos estudos realizados sobre a caracterização de superfície de implantes dentários.

REFERÊNCIAS

- [1] Associação Brasileira da Indústria de Equipamentos e Artigos Médicos e Odontológicos – ABIMO. **Jornal Da Cidade**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://abimo.org.br/?clippings=jornal-da-cidade>>. Acesso em: 9 ago. 2017
- [2] ABRAHAM, Celeste M. Suppl1: A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments. **The open dentistry journal**, v. 8, p. 50, 2014.
- [3] LEE, Jae-Hoon et al. Effect of implant size and shape on implant success rates: a literature review. **The journal of prosthetic dentistry**, v. 94, n. 4, p. 377-381, 2005.
- [4] P-I Brånemark Institute Bauru. **Como surgiu a Osseointegração**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.branemark.org.br/integracao/historia-osseointegracao/>>. Acesso em: 10 ago. 2017.
- [5] P-I Brånemark Institute Bauru. **Definições**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.branemark.org.br/integracao/definicoes/>>. Acesso em: 10 ago. 2017.
- [6] CASTILHO, Guilherme AA; MARTINS, Maximiliano D.; MACEDO, Waldemar AA. Surface characterization of titanium based dental implants. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 3B, p. 1004-1008, 2006.
- [7] ELLINGSEN, Jan Eirik. A study on the mechanism of protein adsorption to TiO₂. **Biomaterials**, v. 12, n. 6, p. 593-596, 1991.
- [8] KUMAR, Ravi. **Development of porous TiO₂ layer on Ti6Al4V for bone implants**. 2014. Tese de Doutorado.
- [9] MANDRACCI, Pietro et al. Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology. **Coatings**, v. 6, n. 1, p. 7, 2016.
- [10] JUNIOR, Tavares; DE FARIA, Carlos Alberto R. Contaminação química superficial de implantes osseointegrados: estágio atual. **Ver Inst Ciênc Saúde** v.23, n.2, p. 139-143, 2002.
- [11] PLACKO, Hallie E. et al. Surface characterization of titanium-based implant materials. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 15, n. 3, 2000.
- [12] ALVES, Luciana Mara Negrão et al. Complicações em Implantodontia: revisão de literatura. **Journal of Orofacial Investigation**, v. 4, n. 1, p. 20-29, 2017.
- [13] VIDYASAGAR, Linish; APSE, Peteris. Dental implant design and biological effects on bone-implant interface. **Stomatologija**, v. 6, n. 2, p. 51-4, 2004.
- [14] DERKS, J. et al. Effectiveness of implant therapy analyzed in a Swedish population: early and late implant loss. **Journal of dental research**, v. 94, n. 3_suppl, p. 44S-51S, 2015.

- [15] REVATHI, A. et al. Degradation mechanisms and future challenges of titanium and its alloys for dental implant applications in oral environment. **Materials Science and Engineering: C**, 2017.
- [16] FADANELLI, Alexandro Bianchi; STEMMER, Ana Carolina; BELTRÃO, Gilson Correia. Falha prematura em implantes orais. **Revista Odonto Ciência**, v. 20, n. 48, p. 170-176, 2005.
- [17] CHRCANOVIC, Bruno Ramos; PEDROSA, Alexsander Ribeiro; MARTINS, Maximiliano Delany. Chemical and topographic analysis of treated surfaces of five different commercial dental titanium implants. **Materials Research**, v. 15, n. 3, p. 372-382, 2012.
- [18] KANG, Byung-Soo et al. XPS, AES and SEM analysis of recent dental implants. **Acta biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2222-2229, 2009.
- [19] MORRA, Marco et al. Surface chemistry effects of topographic modification of titanium dental implant surfaces: 1. Surface analysis. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 18, n. 1, 2003.
- [20] SCAPIN, Marcos A. et al. Uncertainty measurement evaluation of WDXRF and EDXRF techniques for the Si and Utotal determination in U3Si2 nuclear fuel. **Journal of radioanalytical and nuclear chemistry**, v. 287, n. 3, p. 807-811, 2011.
- [21] ÇUBUKÇU, H. Evren. WDS versus silicon drift detector EDS: A case report for the comparison of quantitative chemical analysis of natural silicate minerals. **Micron**, Ankara, v. 39, n. 2, p. 88-94, 2008.
- [22] BÜYÜKYILDIZ, M. et al. Quantitative X-Ray Analysis for Cr-Fe Binary Ferroalloys by Using EDXRF-WDXRF Techniques. **Instruments and Experimental Techniques**, Ankara, v. 60, n. 4, p. 584-588, 2017.
- [23] GREGORY, E. et al. The Introduction of Titanium to Internal-Tin Nb3Sn by a Variety of Procedures. **IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY**, v. 15, n. 2, jun. 2006.
- [24] SITKO, R. et al. Determination of High Zn and Pb Concentrations in Polluted Soils Using Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. **Polish Journal of Environmental Studies**, Katowice, v. 13, n. 1, p. 91 - 96, 2004.
- [25] SCAPIN, Valdirene O. et al. Evaluation of Analysis Method Standardless by WDXRF and EDXRF of Aluminum Powder Used in MTR Type Fuel. **INAC 2011**, Belo Horizonte, 2011.
- [26] TUGULAN, L.C.; GRADINARU, Jeanet; DULIU, O.G. AN EDXRF AND EDXRF INTERCOMPARISON CASE STUDY: MAJOR ELEMENTS CONTENT OF DOBROGEA LOESS. **Rom. Journ.Phys.**, Bucharest, v. 61, n. 9-10, p. 1626-1634, 2016.
- [27] TUNÇKAN, Orkun et al. Characterization of the interfaces formed at the silicon nitride super alloy joints. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 53, n. 1, p. 83-89, 2017.

- [28] REMYA, P. S. et al. X-ray fluorescence determination of platinum in alumina. **Anal. Methods**, Mumbai, v. 7, p. 5345 – 5351, 2015.
- [29] ZAMBELLO, Fabio R.; ENZWEILER, Jacinta. Multi-element Analysis of Soils and Sediments by Wavelength-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. **JSS-J Soils & Sediments**, Landsberg, v. 2, n. 1, p. 29 – 36, 2002.
- [30] TAUHATA, Luiz et al. Radioproteção e dosimetria. **CEP**, v. 22783, p. 2 – 4, 2003.
- [31] KHAN, Faiz M. (Ed.). **The physics of radiation therapy**. Lippincott Williams & Wilkins, 2010.
- [32] ATTIX, Frank Herbert. Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. WILEY-VCH GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2004. p.142 e p.162
- [33] CLAPERÀ, Raquel Salamó; I CLARIÓ, Narcís Gascons. **Energy Dispersive X-Ray Fluorescence: Measuring Elements in Solid and Liquid Matrices**. 2006. Tese de Doutorado. Universitat de Girona.
- [34] BROUWER, Peter. Theory of XRF. Almelo, Netherlands: PANalytical BV, 2006.
- [35] X-Ray Optical Systems XOS. **Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF)**. New York, 2017. Disponível em: <<https://www.xos.com/EDXRF/>>. Acesso em: 17 ago. 2017.
- [36] EAG Laboratories. **ENERGY DISPERSIVE SPECTROSCOPY (EDS)**. San Diego, 2017. Disponível em: <<http://www.eag.com/energy-dispersive-x-ray-spectroscopy-eds/>>. Acesso em: 27 ago. 2017.
- [37] WILLIS, J. P.; FEATHER, C.; TURNER, K. Guidelines for XRF analysis setting up programmes for WDXRF and EDXR. 2014.
- [38] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.
- [39] Samuel Roberts Noble Electron Microscopy Laboratory. **HITACHI TM3000 Tabletop Scanning Electron Microscope**. Van Vleet Oval, 2017. Disponível em: <<http://www.microscopy.ou.edu/hitachi-3000.shtml>>. Acesso em: 27 ago. 2017.
- [40] X-Ray Optical Systems XOS. **Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WDXRF)**. New York, 2017. Disponível em: <<https://www.xos.com/WDXRF/>>. Acesso em: 17. ago 2017.
- [41] LearnXRF. **XRF Principles -> ED-XRF vs WD-XRF**. Israel, 2017. Disponível em: <<http://learnxrf.com/edxrf-vs-wdxrf/>>. Acesso em: 17 ago. 2017
- [42] HORIBA Scientific. **Comparison between EDXRF and WDXRF**. Kyoto, 2017. Disponível em: <<http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/comparison-between-edxrf-and-wdxrf/>>. Acesso em: 27 ago. 2017

[43] BRUKER, **S8 Tiger X-Ray Spectrometer Operator's Manual**. Bruker AXS GmbH DOC-M80-EXX032 V3. - 11 , 2009.

[44] SHOCKMETAIS. **Composição Química do Latão**. São Paulo, 2017. Disponível em: < <http://www.shockmetais.com.br/especificacoes/latao/cqui> >. Acesso em: 25 maio 2017.

[45] Global Sino. **EDS ZAF Quantification Mode & Matrix Correction**. 2017. Disponível em: < <http://www.globalsino.com/EM/page1746.html> >. Acesso em: 22 out. 2017.

[46] GOLDSTEIN, Joseph et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. Springer Science & Business Media, 2012.

[47] LAIGO, J. et al. SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys. **Materials characterization**, v. 59, n. 11, p. 1580-1586, 2008.

ANEXO A – LEI DE BRAGG

A Lei de Bragg está relacionada com a difração de ondas incidentes em um cristal. A estrutura cristalina é altamente organizada, podendo ser interpretada como várias camadas finas sucessivas com a mesma espessura. A primeira camada reflete uma fração dos raios-X incidentes no cristal. A fração restante penetra no cristal e é refletida pelas camadas seguintes (Figura 29). As ondas secundárias de raios-X que emanam de uma família de planos contendo átomos na estrutura de rede cristalina estão em fase e interferem construtivamente uma com a outra quando a condição de Bragg é satisfeita (Equação 1).

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

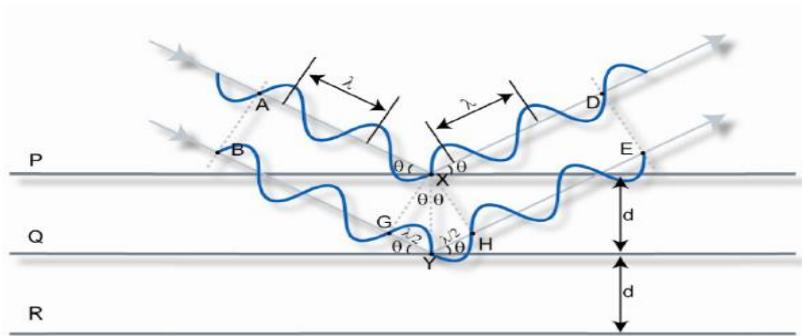


Figura 29: Reflexão de um feixe de raio-x incidente em um cristal (Lei de Bragg).
Fonte: Bruker (2009, p. 2-6).

No WDXRF a difração de Bragg em cristais é utilizada para separar os raios-X de fluorescência de uma amostra irradiada. Em um ângulo específico (θ), apenas a radiação cujo comprimento de onda obedeça a lei de Bragg será refletido. Dessa forma, é possível medir o comprimento de onda característico e determinar o elemento da amostra na qual a fluorescência foi produzida. Para cobrir a detecção de todos os elementos, cristais com diferentes valores de espessuras das camadas ($2d$) são necessários.

O espectrômetro detecta um número N de contagens por posição 2θ do detector. Essa posição pode ser convertida em comprimento de onda λ da radiação por meio da equação 1 e na energia dos fótons, pois o comprimento de onda e a energia estão conectados pela constante de Planck (Equação 2), onde c é a velocidade da luz no vácuo ($2.997 \cdot 10^8 \text{ m/s}$). O

número de contagens é assumido proporcional ao número de fótons, devido à linearidade do detector. O número de contagens é dividido pelo tempo de medida para dar a taxa de contagem ou a intensidade.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2)$$

ANEXO B – QUANTUM-EXPRESS

O software QUANTUM-EXPRESS é utilizado pelo S8 Tiger, da Bruker, para a análise quantitativa e qualitativa dos elementos químicos da amostra analisada. Este pode ser entendido como uma inteligência analítica integrada do equipamento. Antes de ser feita a análise química, o software requer uma série de informações prévias sobre como proceder com a investigação elementar. Para isso, ele necessita que sejam dadas informações sobre a amostra e sobre o método de análise que deve ser utilizado.

Devem ser inseridos os seguintes parâmetros:

- Identidade da amostra: deve ser indicada a posição exata no equipamento em que o porta-amostra foi colocado e deve ser atribuído um nome de identificação da amostra, para que não haja confusão posterior.
- Material: neste caso, são inseridas informações adicionais conhecidas sobre a matriz de composição da amostra e se há presença de elementos leves. Mesmo que os elementos leves não possam ser medidos diretamente pelo equipamento, essa informação é necessária para ser alcançado um bom resultado quantitativo.

Tabela 8: Opções de método de análise do QUANTUM-EXPRESS com base no material da amostra.

Method	Matrix	Material
Elements	none	Metals, chemicals, ores
Oxides	none	Glass, geological samples, oxidized chemicals, ceramics
Organics	CH2	Oils, fuels, solvents, polymers, grease

- Preparação: deve ser informado se a amostra é sólida, líquida ou pó. Também deve ser indicado se foi feita alguma diluição efetiva ou utilizados componentes químicos durante a preparação da mesma. Podem ser informados os parâmetros da amostra como diâmetro, espessura e largura.
- Modo de análise: vácuo, vácuo separado, hélio e atmosfera de hélio. O S8 Tiger é composto de duas câmaras, uma da amostra e outra com o sistema de detecção, separados por uma vedação. É possível que seja evacuada apenas a câmara da amostra ou o equipamento inteiro. Cada um desses modos é específico para tipos de amostras diferentes. O equipamento recomenda que a câmara da amostra seja evacuada para sólidos e uma atmosfera de hélio para líquidos e amostras em pó.

Tabela 9: Modo de análise com base no tipo de material da amostra.

Mode	Samples	Remarks
Vacuum	Metals, fused beads, pressed pellets glass	Compact solid samples to achieve best sensitivity for light elements
Separated vacuum	Pressed powders (dusty samples)	The vacuum seal protects the goniometer and compartments against dust particles released from the sample. IMPORTANT: It is strongly recommended to prepare pressed pellets as stable as possible by using the appropriate binder and applying best pressure
Helium (reduced pressure)	Liquid samples Oils, water Loose powders in a cup with polymer film	To avoid sample evaporation and the resulting contamination and/or damages, liquid samples must not be measured under vacuum. The helium mode with reduced pressure is recommended for liquids with a high boiling point. The helium pressure is reduced to gain better intensity for light elements and to keep helium consumption low.
Atmospheric Helium	Liquid samples automotive fuels or solvents	All liquid samples with a low boiling point, like fuels, must be run under atmospheric helium to avoid boiling and evaporation of the sample.

- Diâmetro: deve ser escolhido o diâmetro da máscara que será utilizada para a análise. A máscara é útil para amostras que sejam de diâmetro menor que a abertura do porta-amostras, otimizando dessa forma a interação do feixe com a amostra.
- Método de Análise: dever ser selecionado de acordo com o objetivo analítico.

Tabela 10: Método de detecção de elementos do QUANTUM-EXPRESS.

Method	Typical duration	Target
Fast Screening	~ 3 minutes	Fast characterization of totally unknown samples with determination of major elements
Full Analysis	~ 8 minutes ¹	Full quantitative analysis of major and minor elements in the sample
Best Detection	~ 15 minutes ¹	Analysis of all elements down to the trace concentration level

O software apresenta como resposta à análise, o espectro dos elementos e uma tabela com as seguintes informações:

- Fórmula química do componente;
- Número atômico;
- Concentração mássica do componente na amostra;
- Status: o jeito como o componente foi avaliado (XRF);
- Linha de fluorescência de raio-X usada para a avaliação;
- Intensidade da linha;
- Concentração calculada com a linha;
- Erro estatístico da intensidade, convertido em concentração com o coeficiente de calibração e a matriz de correção;

- Limite mínimo de detecção (lower limit detection – LLD) do elemento, detectado pelo nível de ruído;

- Camada analisada: espessura da amostra que absorve 90% da intensidade da linha de XRF de interesse;

O método utilizado para correção de matriz é o chamado Alfas Variáveis. A equação básica para calcular as concentrações a partir das intensidades medidas é:

$$C_i = A_0 + A_1 \cdot I \cdot \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j\right)$$

Onde,

C_i é a concentração do elemento e I é a intensidade medida da linha correspondente;

C_j é a concentração dos outros elementos j ;

A_0 e A_1 são os coeficientes da linha de regressão calibrada, o offset e o angular. Eles podem ser retirados da biblioteca do software ou de um arquivo de calibração, caso uma específica seja utilizada;

α_{ij} são os coeficientes de matriz.

ANEXO C – QUANTAX 70

O software QUANTAX 70 é utilizado em combinação com o software do microscópio eletrônico de varredura (MEV ou SEM) da Hitachi, modelo TM3000. Este permite a importação da imagem de microscopia e a realização da análise qualitativa e quantitativa em função desta e com base em um dos modos de análise oferecidos pelo software. É possível escolher no software do SEM qual região da imagem há o interesse de análise e qual magnificação será utilizada. Os modelos de análise do QUANTAX 70 são:

- Spot Mode: Aquisição do espectro de fluorescência de raios-X em um ponto específico da superfície. É possível também a escolha de diversos pontos de análise na superfície.
- Line Scan Mode: Aquisição do espectro ao longo de uma linha de comprimento e posição para livre seleção do usuário. Exibe perfis de concentração coloridos para qualquer número de elementos ao longo da linha selecionada.
- Mapping Mode: Aquisição do espectro dentro de uma área retangular de tamanho e posição para livre seleção do usuário. Exibição da distribuição de concentração (mapa de elementos) colorida para qualquer número de elementos dentro da área selecionada. Há a sobreposição dos mapas dos elementos para a visualização da composição da amostra.

O software apresenta o espectro dos elementos e uma tabela contendo a concentração mássica e atômica de cada elemento, assim como sua incerteza. A correção da matriz é feita utilizando o método ZAF, onde:

- Efeito do número atômico (Z): inclui o stopping power (o valor esperado da taxa de perda de energia por unidade de caminho percorrido) e fatores de retroespalhamento (figura 2). Como há dependência da desaceleração do feixe de elétrons primários no número atômico devido à perda de energia, seu alcance de penetração na amostra é dependente de Z.
- Absorção (A): a intensidade dos fótons de raio-X medidos são função da profundidade de escape e das características de absorção da amostra. É de extrema importância em Z alto e raios-X de baixa energia.

- Fluorescência (F): esse efeito causa o aumento da intensidade dos raios-X medidos provenientes de elementos de baixo Z devido aos elementos de alto Z da vizinhança. Dessa forma, a presença dos elementos de alto Z é subestimada e os de baixo Z é superestimada.

Então, a quantificação no EDS é dada pela equação:

$$C_i^{desconhecida} = \frac{I_i^{desconhecida} ZAF_i^{desconhecida}}{I_i^{padrão} ZAF_i^{padrão}} C_i^{padrão}$$

Onde,

$C_i^{desconhecida}$ é a concentração do elemento i na amostra desconhecida;

$C_i^{padrão}$ é a concentração do elemento i na amostra pura padrão;

$I_i^{desconhecida}$ é a intensidade medida do elemento i na amostra desconhecida;

$I_i^{padrão}$ é a intensidade medida do elemento i na amostra pura padrão;

$ZAF_i^{desconhecida}$ e $ZAF_i^{padrão}$ são os coeficientes dos efeitos de Z, A e F na amostra desconhecida e na amostra padrão, respectivamente.

Na quantificação de elementos no SEM/EDS, o software de correção de matriz leva em consideração, além dos efeitos de número atômico (Z), absorção (A) e fluorescência secundária (F), mas também a razão pico-ruído (peak background ratio- P/B) das intensidades no espectro na hora de calcular a matriz. Por isso, esse método de correção de matriz é chamado de P/B ZAF, e, pode ser combinado com alguns outros métodos de correção dependendo do tipo de amostra ou objetivo.