
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



UNICAMP

Dissertação de Mestrado

**A ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DE
ENERGIA DISPERSIVA NA MEDIDA DE ESPESSURA DE FILMES
POLIMÉRICOS E FILMES METÁLICOS ESPESSOS**

Antenor Lopes de Jesus Filho



Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Orientadora

Junho-1999

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	5449e
V.	Ex
TOMBO BC	40508
PROC.	278/00
C	☐
D	☒
PREÇO	\$11,00
DATA	14/03/00
N.º CPD	

CM-00135061-5

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

J449e Jesus Filho, Antenor Lopes de
A espectrometria de fluorescência de raios-x de energia dispersiva na medida de espessura de filmes poliméricos e filmes metálicos espessos / Antenor Lopes de Jesus Filho. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Maria Izabel M. S. Bueno.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Anteparos metálicos. 2. Filmes finos. 3. Atenuação de intensidade. I. Bueno, Maria Izabel M.S. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Dedicações Especiais...

À minha mãe Antonia e ao meu pai Antenor, pelo empenho, pela coragem e pela inteligência em terem proporcionado aos seus filhos cidadania e educação...

...suportando, na maioria das vezes, ventos desfavoráveis.

Aos meus irmãos Cláudio e José Carlos por proporcionarem uma convivência prazerosa e sadia durante a nossa infância e juventude. Fases estas de nossas vidas que certamente contribuíram para o brilho de nossas estrelas negras.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Campinas por manter fortes e bem sucedidos os programas de assistência a alunos carentes como o Programa de Moradia, Bolsas Trabalho/Pesquisa, Bolsa Alimentação, etc...

À FAEP-UNICAMP pelas contribuições financeiras durante o curso de mestrado.

À FAPESP pela concessão da bolsa e pelo suporte financeiro no projeto.

À 3M do Brasil - unidade de sumaré e de itapetininga, em especial a Luciana e o Sérgio Takate, pelo fornecimento de amostras de filmes, que sem dúvida foram imprescindíveis para a finalização deste trabalho.

À toda a comunidade do Instituto de Química que de alguma forma tenha contribuído neste projeto e que não foram citados pessoalmente.

Aos amigos de laboratório: Vilarinho, Lolo, Helena Onaga, Paulo, Noemi e Zamora, Fernando, Regina, Gisele, Marta, Lorena, Helena (FRX), Bacan, Solange, Cida pelo apoio constante.

Aos meus amigos de Barretos: Átila, Érica, Joãozinho, Adnã, Luciana, Verônica, Angélica, Anatole, Katia, Kely, Romério, Patrícia, Cláudio Gomes, Clélia, Kelly, Elisângela (e Mariana), Renata e tantos outros, pelo carinho de sempre .

Aos meus amigos de graduação e de convívio: Marc, Cristovão, Natália, Ivan, Binhão, Edilson, André, Mita, Marcela, Carol, Helena Rezende, Ana Moura, Fabiana Fonseca, Sahori, Evelise, Macedônia, Rosi, Valéria Mendes, Valéria Boneto e tantos outros, pela amizade.

Aos meus amigos irmãos de sempre: Rosseto e Jequié pelos incontáveis momentos alegres proporcionados e pelos bate-bolas descomunais acerca da bozengolândia.

E a todos aqueles que acreditaram no meu trabalho e que não foram citados.

Formação do Aluno

✓ **Mestrado em Química Analítica**

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Início: Março-97 / Conclusão: Junho-99

Instituição Financiadora: FAPESP

✓ **Licenciatura em Química**

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Início: Março-95 / Conclusão: Dezembro-97

✓ **Bacharelado em Química Tecnológica**

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Início: Março-92 / Conclusão: Dezembro-96

✓ **Segundo Grau**

EEPSG "Cel. Raphael Brandão" – Barretos - SP

Início: 1987 / Conclusão: 1989

ÍNDICE GERAL

	Páginas
ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
 CAPÍTULO I	
1.INTRODUÇÃO.....	1
1.2-Métodos Tradicionais de Medida de Espessura de Filmes.....	2
1.2.1-Medida da Espessura em Filmes Metálicos.....	5
1.3-A Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF).....	6
1.3.1-Emissão e Absorção de Raios-X.....	6
1.3.2-Espalhamento de Raios-X.....	7
1.3.3-Relações entre os Elementos e a Radiação.....	9
1.3.4-Rendimento de Fluorescência.....	10
1.3.5-Aplicações da EDXRF.....	11
 CAPÍTULO II	
2.OBJETIVOS.....	12
 CAPÍTULO III	
3.PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1-O equipamento de EDXRF.....	13
3.2-Tubo de Raios-X e Detector.....	15
3.3-As Medidas por EDXRF.....	17
3.3.1-Parâmetros de Aquisição.....	17
3.3.2-Processamento do Espectro.....	18
3.3.3-Técnicas de Análise.....	18
3.4-Obtenção dos Tarugos.....	19
3.4.1-Construção de Molde de Ferro para Obtenção dos Tarugos de Chumbo e Estanho.....	19
3.4.2-Procedimento para a Fusão do Estanho e do Chumbo no Molde de Ferro.....	20
3.5-Construção dos Novos Porta-medidas (Novo Tarugo de Cobre e Tarugo de Alumínio).....	21
3.6-Filmes Testados.....	21
3.7-Procedimento para as Medidas com EDXRF.....	22
3.8-Estudo da Presença de Contaminantes nos Tarugos.....	24
3.9-Cálculo do Limite de Detecção e Propagação de Erros.....	26
3.10-Medida de Espessura dos Filmes, usando Métodos Tradicionais...26	
3.11-Cálculo das Espessuras através das Fotos de SEM Ampliadas.....27	
3.12-Teste com o Tarugo de Estanho.....	27
3.13-Teste com o PP em suas Seis Diferentes Espessuras.....	28

CAPÍTULO IV

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1-Comportamento Típico de Atenuação da Radiação	29
4.2-Medidas usando o Equipamento de EDXRF.....	30
4.2.1-Tarugo de Cobre (acessório do aparelho) e os Filmes	
Poliméricos.....	30
4.2.1.1-Filme de PTFE.....	30
4.2.1.2-Filme de Celofane.....	32
4.2.1.3-Filme de PET.....	34
4.2.1.3.1-Estudo dos Tempos de Irradiação com	
Filme de PET.....	36
4.2.1.4-Filme de PVC.....	38
4.2.1.5-Filme de PE.....	40
4.2.1.6-Filme de PP.....	41
4.2.1.7-Avaliação dos Tempos de Irradiação no Tarugo de	
Cobre.....	42
4.2.2-Tarugo de Chumbo e os Filmes Poliméricos.....	44
4.2.2.1-Filme de PET.....	44
4.2.2.2-Filme de Celofane.....	46
4.2.2.3-Filme de PTFE.....	48
4.2.2.4-Filme de PVC.....	50
4.2.2.5-Filme de PE.....	52
4.2.2.6-Filme de PP.....	53
4.2.2.7-Avaliação dos Tempos de Irradiação para o	
Tarugo de Chumbo.....	54
4.2.3-Avaliação dos Tarugos de Cobre e de Chumbo.....	56
4.2.4-Tarugo de Estanho.....	57
4.2.4.1-Filme de PTFE.....	57
4.2.4.2-Filme de PET.....	59
4.2.4.3-Filme de Celofane.....	60
4.2.4.4-Filme de PVC.....	61
4.2.4.5-Testes com o Tarugo de Estanho.....	62
4.2.5-Tarugo de Cobre (acessório do aparelho) e o Filme	
Metálico.....	63
4.2.6-Tarugo de Chumbo e o Filme Metálico.....	65
4.2.7-Estudo do Comportamento do Filme de Alumínio nos	
Tarugos de Cobre e de Chumbo.....	67
4.2.8-Novo Tarugo de Cobre (Fabricado).....	68
4.2.8.1-Filme de PP.....	68
4.2.8.2-Filme de PET.....	70
4.2.9-Tarugo de Alumínio.....	71
4.2.9.1-Filme de Celofane.....	71
4.2.9.2-Filme de PE.....	73
4.2.9.3-Filme de PET.....	74
4.2.9.4-Filme de PP.....	76
4.2.10-Estudo do Comportamento dos Filmes usando o Tarugo de	
Alumínio.....	78

4.2.11-Estudo da Presença de Contaminantes nos Tarugos de Cobre, Chumbo e Estanho.....	79
4.2.12-Estudo da Presença de Contaminantes no Novo Tarugo de Cobre e no Tarugo de Alumínio.....	83
4.3-Medida de Espessura dos Filmes Usando Métodos Tradicionais de Medida.....	86
4.4-Medida de Espessura do PP na Indústria.....	87
4.5-Estudo dos Efeitos Observados usando os Vários Tarugos.....	88
4.6-Propostas de Equações a Serem Usadas para os Cálculos de Espessuras.....	91
4.6.1-Filme de Celofane.....	92
4.6.1.1-Tarugo de Cobre (acessório do aparelho).....	92
4.6.1.2-Tarugo de Chumbo.....	92
4.6.1.3-Tarugo de Alumínio.....	92
4.6.2-Filme de PTFE.....	92
4.6.2.1-Tarugo de Cobre.....	92
4.6.2.2-Tarugo de Chumbo.....	92
4.6.3-Filme de PVC.....	93
4.6.3.1-Tarugo de Cobre.....	93
4.6.3.2-Tarugo de Chumbo.....	93
4.6.4-Filme de PET.....	93
4.6.4.1-Tarugo de Cobre.....	93
4.6.4.2-Novo Tarugo de Cobre.....	93
4.6.4.3-Tarugo de Chumbo.....	93
4.6.4.4-Tarugo de Alumínio.....	93
4.6.5-Filme de PE.....	94
4.6.5.1-Tarugo de Cobre.....	94
4.6.5.2-Tarugo de Chumbo.....	94
4.6.5.3-Tarugo de Alumínio.....	94
4.6.6-Filme de Alumínio.....	94
4.6.6.1-Tarugo de Cobre.....	94
4.6.6.2-Tarugo de Chumbo.....	94
4.6.7-Filme de PP.....	94
4.6.7.1-Tarugo de Cobre (filme de PP de 30 micra).....	94
4.6.7.2-Tarugo de Chumbo (filme de PP de 30 micra).....	95
4.6.7.3-Tarugo de Alumínio (filme de PP de 22,3 micra).....	95
4.7-Primeiro Teste com o PP.....	95
4.8-Segundo Teste com o PP.....	96
4.9-Terceiro Teste com o PP Usando as 6 Diferentes Espessuras.....	98
4.9.1-Novo Tarugo de Cobre.....	98
4.9.2-Tarugo de Alumínio.....	100
4.10-Avaliação do Método de Medida de Espessura.....	102
CAPÍTULO V	
5.CONCLUSÕES.....	103
CAPÍTULO VI	
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas
<u>Figura 1.1.</u> Gráfico genérico mostrando a intensidade de raios-X em função da espessura de um filme.....	2
<u>Figura 1.2.</u> Medida de espessura de um filme usando o método de varredura mecânica.....	3
<u>Figura 1.3.</u> Amostra de filme com degrau recoberto com material refletor.....	4
<u>Figura 1.4.</u> Coeficiente de absorção de massa versus energia para o elemento cobre.....	7
<u>Figura 1.5.</u> Ilustração dos espalhamentos Compton e Rayleigh.....	8
<u>Figura 1.6.</u> Ilustração do bombardeamento de elétron da camada K por fótons de raios-X.....	9
<u>Figura 1.7.</u> Ilustração da liberação da fluorescência de raios-X.....	9
<u>Figura 1.8.</u> Diagrama de energia mostrando as transições eletrônicas	10
<u>Figura 1.9.</u> Rendimento de Fluorescência (ω) genérico versus número atômico para as linhas K e L.....	11
<u>Figura 3.1.</u> Perfil do aparelho de EDXRF usado.....	13
<u>Figura 3.2.</u> Geometria do feixe de raios-X na irradiação de uma amostra.....	14
<u>Figura 3.3.</u> Vista interior do aparelho EDXRF.....	14
<u>Figura 3.4.</u> Esquema de um tubo de raios-X de Coolidge.....	15
<u>Figura 3.5.</u> Desenho esquemático do detector de Si(Li).....	16
<u>Figura 3.6.</u> Desenho do molde de ferro utilizado para o fabrico dos tarugos.....	20
<u>Figura 4.1.</u> Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre e PVC, mostrando a atenuação da intensidade em função da espessura.....	29
<u>Figura 4.2.</u> Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre e PTFE, mostrando a atenuação da intensidade em função da espessura.....	29
<u>Figura 4.3.</u> Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de PTFE sobreposto, com tempo de 100 s.....	31
<u>Figura 4.4.</u> Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de PTFE sobreposto, com tempo de 10 s.....	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.5. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de Celofane sobreposto, com tempo de 100 s.....	33
Figura 4.6. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de Celofane sobreposto, com tempo de 10 s.....	34
Figura 4.7. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 100 s.....	35
Figura 4.8. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 10 s.....	36
Figura 4.9. Gráfico mostrando as retas encontradas para todas as irradiações, no tarugo de Cu, com filme de PET, e tempos de 10, 100, 200 e 500 s.....	37
Figura 4.10. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 10 s.....	39
Figura 4.11. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 100 s.....	39
Figura 4.12. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de PE, e tempo de 100 s.....	40
Figura 4.13. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de PP, e tempo de 100 s.....	42
Figura 4.14. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s do tarugo de Cu com o filme de PTFE sobreposto.....	42
Figura 4.15. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s do tarugo de Cu com filme de PET.....	43
Figura 4.16. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s do tarugo de Cu com filme de Celofane.....	43
Figura 4.17. Curvas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s do tarugo de Cu com filme de PVC.....	43
Figura 4.18. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Pb, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 100 s.....	45
Figura 4.19. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Pb, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 50 s.....	46
Figura 4.20. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 10 s.....	46
Figura 4.21. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de celofane sobreposto, com tempo de 100 s.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.22. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de celofane sobreposto, com tempo de 50 s.....	48
Figura 4.23. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de celofane sobreposto, com tempo de 10 s.....	48
Figura 4.24. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PTFE sobreposto, com tempo de 100 s.....	49
Figura 4.25. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PTFE sobreposto, com tempo de 50 s.....	50
Figura 4.26. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PTFE sobreposto, com tempo de 10 s.....	50
Figura 4.27. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 10 s.....	51
Figura 4.28. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 100 s.....	52
Figura 4.29. Reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de PE, e tempo de 100 s.....	53
Figura 4.30. Reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de PP, e tempo de 100 s.....	54
Figura 4.31. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 100, 50 e 10 s, usando tarugo de Pb e filme de Celofane sobreposto.....	54
Figura 4.32. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 100, 50 e 10 s, usando tarugo de Pb, e filme de PET sobreposto.....	55
Figura 4.33. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 100, 50 e 10 s, usando tarugo de Pb, e filme de PTFE sobreposto.....	55
Figura 4.34. Curvas médias obtidas com tempos de irradiação de 100 e 10 s, usando tarugo de Pb, e filme de PVC sobreposto.....	55
Figura 4.35. Gráfico mostrando as sensibilidades alcançadas usando os tarugos avaliados, na técnica de medida de espessura.....	56
Figura 4.36. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com o tarugo de Sn, realizadas com filme de PTFE, e tempo de 100 s.....	58
Figura 4.37. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Sn, realizadas com filme de PET, e tempo de 100 s.....	60
Figura 4.38. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Sn, realizadas no filme de Celofane, e tempo de 100 s.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.39. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Sn, realizadas com filme de PVC, e tempo de 100 s.....	62
Figura 4.40. Gráfico mostrando a curva média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s.....	64
Figura 4.41. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s.....	65
Figura 4.42. Gráfico mostrando a curva média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s.....	66
Figura 4.43. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s.....	66
Figura 4.44. Gráfico mostrando as sensibilidades do método para filme de alumínio, usando tarugos de cobre e chumbo.....	67
Figura 4.45. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com novo tarugo de Cu, realizadas com filme de PP, e tempo de 100 s.....	69
Figura 4.46. Gráfico mostrando as retas médias encontradas com novo tarugo de Cu, realizadas com filme de PET no tempo de 200 s.....	70
Figura 4.47. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de celofane no tempo de 100 s.....	72
Figura 4.48. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al e filme de celofane com tempo de irradiação de 100 s.....	72
Figura 4.49. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PE no tempo de 100 s.....	73
Figura 4.50. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al no filme de PE com tempo de irradiação de 100 s.....	74
Figura 4.51. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PET no tempo de 100 s.....	75
Figura 4.52. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al no filme de PE com tempo de irradiação de 100 s.....	76
Figura 4.53. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PP no tempo de 100 s.....	77
Figura 4.54. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al no filme de PP com tempo de irradiação de 100 s.....	77
Figura 4.55. Gráfico mostrando o comportamento dos filmes celofane, PET, PE e PP para o tarugo de alumínio.....	78

Figura 4.56. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro seis.....	79
Figura 4.57. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro fino.....	80
Figura 4.58. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas com filtro de Alumínio.....	80
Figura 4.59. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de chumbo, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro fino.....	80
Figura 4.60. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de chumbo, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro de Alumínio.....	81
Figura 4.61. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de chumbo, mostrando as linhas de emissão encontradas com nenhum filtro.....	81
Figura 4.62. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de estanho, mostrando as linhas de emissão encontradas com nenhum filtro.....	81
Figura 4.63. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de estanho, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro cinco.....	82
Figura 4.64. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de estanho, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro seis.....	82
Figura 4.65. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o novo tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontrados, sem o uso de filtro.....	83
Figura 4.66. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o novo tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontrados, usando o filtro seis.....	84
Figura 4.67. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o novo tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontrados no filtro de Alumínio.....	84
Figura 4.68. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de alumínio, mostrando as linhas de emissão encontrados, sem o uso de filtro.....	84
Figura 4.69. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de alumínio, mostrando as linhas de emissão encontrados, usando filtro de celulose.....	85
Figura 4.70. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de alumínio, mostrando as linhas de emissão encontrados usando filtro de Alumínio.....	85
Figura 4.71. Foto mostrando a espessura do filme de PET aumentada em 10.000 vezes no microscópio.....	86
Figura 4.72. Gráfico mostrando as sensibilidades das retas médias encontradas para os tarugos de Al, Cu e Pb com a sobreposição dos filmes de PET.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.73. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com novo tarugo de Cu, realizadas com filme de PP em suas 6 diferentes espessuras (22,3, 26,7, 30, 35, 35,3 e 40 micra) no tempo de 100 s.....98

Figura 4.74. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PP em suas 6 distintas espessuras (22,3, 26,7, 30, 35, 35,3 e 40 micra) no tempo de 100 s.....100

Figura 4.75. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com o tarugo de Al, realizadas com filme de PP em suas 6 diferentes espessuras (22,3, 26,7, 30, 35, 35,3 e 40 micra) no tempo de 100 s.....100

ÍNDICE DE TABELAS

	Páginas
<u>Tabela 3.1.</u> Materiais comuns em ânodos de tubos de raios-X.....	15
<u>Tabela 3.2.</u> Combinações de Voltagem do Tubo/Filtro otimizadas para faixas de elementos.....	17
<u>Tabela 3.3.</u> Condições de irradiação utilizadas com os tarugos de cobre, chumbo e estanho para os filmes poliméricos.....	22
<u>Tabela 3.4.</u> Condições de irradiação utilizadas com o novo tarugo de cobre e com o tarugo de alumínio para os filmes poliméricos.....	23
<u>Tabela 3.5.</u> Condições de irradiação utilizadas com os tarugos de cobre e de chumbo, para o filme de alumínio.....	23
<u>Tabela 3.6.</u> Condições de irradiação utilizadas com tarugo de estanho para cada filtro.....	24
<u>Tabela 3.7.</u> Condições de irradiação utilizadas com tarugo de cobre para cada filtro.....	25
<u>Tabela 3.8.</u> Condições de irradiação utilizadas com tarugo de chumbo para cada filtro.....	25
<u>Tabela 3.9.</u> Condições de irradiação utilizadas com o novo tarugo de cobre para cada filtro.....	25
<u>Tabela 3.10.</u> Condições de irradiação utilizadas com o tarugo de alumínio para cada filtro.....	25
<u>Tabela 4.1.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PTFE.....	31
<u>Tabela 4.2.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o Celofane	33
<u>Tabela 4.3.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo, cps para o PET.....	35
<u>Tabela 4.4.</u> Intensidades obtidas, em contagens por segundo, para o PET - Tempos de irradiações de 10, 100, 200 e 500 s.....	37
<u>Tabela 4.5.</u> Valores de correlação dos pontos e desvios padrão para todos os tempos de irradiação (PET)	37
<u>Tabela 4.6.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para PVC	38
<u>Tabela 4.7.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o PE	40
<u>Tabela 4.8.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PP de 30 μm.....	41

ÍNDICE DE TABELAS

<u>Tabela 4.9.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o PET.....	45
<u>Tabela 4.10.</u> Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o Celofane.....	47
<u>Tabela 4.11.</u> Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o PTFE.....	49
<u>Tabela 4.12.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o PVC.....	51
<u>Tabela 4.13.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o PE.....	52
<u>Tabela 4.14.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o PP de 30 μm	53
<u>Tabela 4.15.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o PTFE.....	57
<u>Tabela 4.16.</u> Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o PET.....	59
<u>Tabela 4.17.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o Celofane.....	60
<u>Tabela 4.18.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PVC.....	61
<u>Tabela 4.19.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para a análise do tarugo de estanho.....	63
<u>Tabela 4.20.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de alumínio.....	64
<u>Tabela 4.21.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de alumínio.....	66
<u>Tabela 4.22.</u> Valores de intensidades da linha de emissão do Al para os tarugos de cobre e chumbo.....	68
<u>Tabela 4.23.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PP.....	69
<u>Tabela 4.24.</u> Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o filme de PET.....	70
<u>Tabela 4.25.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundos (cps) para o tarugo de alumínio com filme de celofane.....	71
<u>Tabela 4.26.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundos (cps) para o tarugo de alumínio com o filme de PE.....	73
<u>Tabela 4.27.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundos (cps) para o tarugo de alumínio com o filme de PET.....	75
<u>Tabela 4.28.</u> Intensidades obtidas em contagens por segundos (cps) para o tarugo de alumínio com o filme de PP.....	76

<u>Tabela 4.29.</u> Valores de intensidades de raios-X encontrados em cada tarugo, com vários filtros.....	82
<u>Tabela 4.30.</u> Valores de intensidades de raios-X encontrados para o novo tarugo de cobre e tarugo de alumínio, com os vários filtros.....	85
<u>Tabela 4.31.</u> Comparação dos valores de espessuras encontrados para alguns dos filmes, medidos pelo micrômetro e microscópio (SEM).....	86
<u>Tabela 4.32.</u> Porcentagens (%) de atenuação das intensidades de raios-X obtidas em cada tarugo nos diferentes filmes estudados.....	88
<u>Tabela 4.33.</u> Comparação das energias de emissão e rendimento de fluorescência, entre os tarugos utilizados.....	89
<u>Tabela 4.34.</u> Valores de intensidades de raios-X encontrados para o novo tarugo de cobre, variando-se a distância da fonte de radiação à superfície do tarugo.....	91
<u>Tabela 4.35.</u> Valores de espessura, dos filmes de PP, calculados pela equação 4.18.....	96
<u>Tabela 4.36.</u> Valores de espessura, dos filmes de PP de 26,7 micra, calculados pela equação 4.21.....	97
<u>Tabela 4.37.</u> Valores de espessura, dos filmes de PP de 35,3 micra, calculados pela equação 4.21.....	97
<u>Tabela 4.38.</u> Valores de espessura obtidos com a equação gerada (equação 4.22) com os seis filmes de PP para o novo tarugo de cobre.....	99
<u>Tabela 4.39.</u> Valores de espessura obtidos com a equação gerada (equação 4.23) com os seis filmes de PP para o tarugo de alumínio.....	101

RESUMO

Título: A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva na Medida de Espessura de Filmes Poliméricos e Filmes Metálicos Espessos.

Autor: Antenor Lopes de Jesus Filho

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

palavras-chave: fluorescência de raios-X, medida de espessura, filmes

O crescente desenvolvimento na tecnologia moderna tem trazido a necessidade de utilização de materiais com espessura fina (da ordem de nanômetros). A Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF) tem mostrado ser de grande utilidade nas medidas desta ordem de magnitude, pois sabe-se que a intensidade de uma linha de raios-X de um elemento presente num filme fino depende da espessura deste.

O trabalho em questão teve como propósito estudar e desenvolver, por meio de EDXRF, um método rápido e indireto de medida de espessuras de filmes poliméricos (que não possuem elementos que absorvam raios-X) e filmes metálicos espessos (que não apresentem mais correlação entre a intensidade de raios-X e a espessura). Em ambos os casos, foi utilizado um anteparo metálico sob os filmes e medida a atenuação da linha de emissão do elemento deste anteparo. Os filmes testados foram: Poli(cloreto de vinila) - PVC, Poli(tereftalato de etileno) - PET, Poli(tetrafluoretileno) - PTFE, Poli(etileno) - PE, Poli(propileno) - PP, Celofane e filme de alumínio, todos comerciais, sendo o PP usado para testar a exatidão do método proposto. Os anteparos metálicos utilizados foram de chumbo, cobre, estanho e alumínio. O anteparo de alumínio foi utilizado para os filmes que mostraram baixa sensibilidade ao método.

As medidas mostraram que o método é rápido; há casos em que as medidas foram feitas em tempos menores que 100 s. Os valores encontrados de coeficientes de correlação das curvas analíticas obtidas mostraram que a técnica é viável (R chegando até 1,0000). Os limites de detecção alcançados (LD variando de 0,12 a 20,29 μm) mostraram valores aplicáveis para amostras reais. Os valores iniciais de espessura para cada filme foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e as equações então obtidas nas calibrações usando EDXRF são específicas para cada filme e anteparo. O filme metálico de alumínio foi o que apresentou os melhores resultados em termos de sensibilidade.

ABSTRACT

Title:- Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry in the Thickness Measurement of Polymeric Films and Thick Metallic Films.

Author:- Antenor Lopes de Jesus Filho

Supervisor:- Prof^ª Dr^ª Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Key-words:- X-ray fluorescence, thickness measurements, films

In modern technology there is an increasing need for materials with thickness in nanometer ranges. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF) can be considered an important tool for measurements in this range, since the intensity of the elemental X-ray line in a thin film is proportional to its thickness.

In this work the purpose was to analyze and develop, by EDXRF, a rapid, indirect method of thickness measurement of polymeric films (with no suitable X-ray absorbing element) and also for thick metallic films, which no longer show a correlation between X-ray intensity and thickness. In both cases, a metallic target was used as a substrate for the films and the attenuation of the substrate line intensity was measured. Films of poly(vinyl chloride) - PVC, poly(ethylene terephthalate) - PET, poly(tetrafluoroethylene) - PTFE, polyethylene - PE, polypropylene - PP, cellophane and aluminium, all from commercial sources, were evaluated, with PP being used for testing the accuracy of the method. Metallic lead, copper, tin and aluminium were tested as substrate, with aluminium used for films showing lower sensitivity.

The results show that the method is fast; there are cases in which the measurement can be done in less than 100 seconds. The correlation coefficient values in the analytical curves showed that the technique is practicable (in some cases, R is equal to 1,0000). The limits of detection (LD between 0,12 and 20,29 μm) showed applicable values for real samples. The initial values of thickness for each film were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the mathematical expression from calibration by EDXRF are specific for each film and substrate. The aluminium metallic film produced the best results in terms of sensitivity.

CAPÍTULO I

1.INTRODUÇÃO

Dentre os vários motivos que podem explicar a grande utilização de filmes no cenário da tecnologia fina, dois são absolutamente básicos: menor gasto de material, que na maioria das vezes são caros, e ressaltar ou obter propriedades que aparecem no material somente este estando na forma de filmes. Exemplos destas aplicações podem ser vistas em semicondutores ou condutores em microeletrônicos, em optoeletrônicos como luminescentes, como antireflectantes, como materiais selecionadores de comprimento de onda, como anticorrosivos ou lâminas protetoras em diferentes materiais, em tapes e cabeçotes magnéticos, em lasers de estado sólido, em espelhos de raios-X, em embalagens especiais, etc...¹⁻⁵

Em virtude disto, o conhecimento de informações detalhadas acerca da composição e estrutura química destes materiais, aliado ao conhecimento da espessura dos filmes, é de grande importância para o perfil de qualidade desejado para o material³.

A Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF) é uma técnica que fornece informações seguras e detalhadas, necessárias para o conhecimento destes materiais finos, entre elas, a espessura dos mesmos^{2,4-7}. A utilização de EDXRF na medida de espessura de filmes pode ser realizada em filmes dopados com um metal conhecido e deste modo chega-se a uma função que expressa valores de espessura do filme em função da variação da intensidade de emissão do metal dopante. Exemplos deste método podem ser vistos em filmes de CaS, SrS e BaS dopados com cério², filmes de CaS dopados com chumbo⁴, filmes de carbono revestidos com amostras de silício⁵ e filmes de Fe-Ni/Cu/Cr⁶. Um método bem recente (utilizando EDXRF) é a medida da espessura em filmes formados por deposição controlada, de cério, em resinas do tipo Amberlite XAD-4⁸. Métodos computadorizados para medidas de espessura, que utilizam modelos físicos baseados na intensidade dos raios-X, também são utilizados em filmes de cobre, carbono e ferro⁹. Num interessante experimento para medida de espessura de filmes de Ag e Pd, utilizou-se da atenuação da linha de emissão de um alvo secundário composto de Sn¹⁰. Também existem outros métodos^{6,11} utilizando-se da técnica de parâmetros fundamentais e de programas

computacionais; entretanto um complicado tratamento matemático é requerido, tornando a medida inviável para análises de rotina.

A utilização de EDXRF nas medidas de espessura de filmes é possível pois sabe-se que a intensidade de uma linha de raio-X de um elemento presente num filme fino depende da espessura do filme. Um gráfico genérico da intensidade de emissão de um único elemento em função da espessura é mostrado na Figura 1.1.

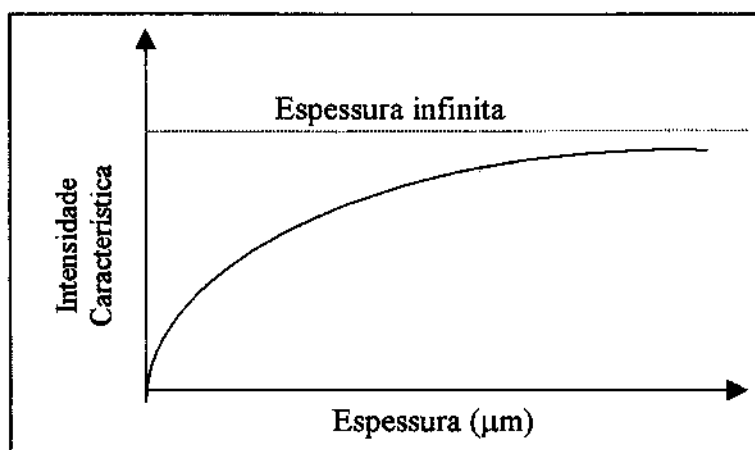


Figura 1.1. Gráfico genérico mostrando a intensidade de raios-X em função da espessura de um filme.

O gráfico é caracterizado por três regiões. Na região de filme muito fino, a intensidade aumenta linearmente com a espessura. Numa região intermediária, a intensidade varia exponencialmente com a espessura. À espessura maior que um determinado valor, denominado valor de *espessura infinita*, não há mais variação da intensidade.

1.2-Métodos Tradicionais de Medida de Espessura de Filmes

A medida da espessura de filmes finos pode ser realizada por vários métodos, que são aplicados de acordo com as características de cada filme. A escolha de uma técnica particular para a medida de espessura de um filme depende muito da natureza deste.

Tradicionalmente e com maior frequência, as medidas de espessura de filmes são realizadas por métodos mecânicos, por microscopia eletrônica ou interferencial, transmitância espectral e interferometria.

Os métodos mecânicos são, em sua maioria, imprecisos, como por exemplo o micrômetro. Como os filmes a serem avaliados são maleáveis, a medida mecânica pode tensionar o filme de forma não reprodutível. Outro método, conhecido por varredura mecânica, requer a existência de um degrau entre o filme e o substrato de tal forma que, quando uma agulha muito fina e sensível percorre essa região do filme, sofre um deslocamento vertical. A falta de definição do degrau pode reduzir a precisão do método, assim como a presença de rugosidade na superfície do filme. A figura 1.2 mostra o traçado do perfil de um degrau por um instrumento desse tipo, chamado de Tally-Step¹².

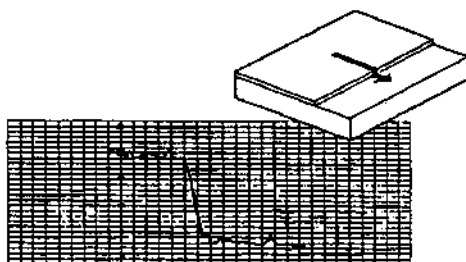


Figura 1.2. Medida de espessura de filme usando a varredura mecânica (ref. 12).

Os métodos por microscopia e interferometria são altamente precisos. Entretanto, são extremamente laboriosos e caros. O SEM (Scanning Electron Microscope - Microscópio eletrônico de varredura), por exemplo, usa uma película de ouro na superfície dos filmes não condutores e detecção fotográfica (o que torna esta técnica morosa para fins rotineiros).

Conforme literatura¹², um interferômetro de Haidinger pode ser usado para medida de espessura de filmes, mas este possui o inconveniente de medir apenas filmes transparentes, o que para alguns filmes poliméricos é inviável. Além disso, utiliza-se um complicado procedimento analítico-númeroico para obtenção da espessura.

Um instrumento comercialmente disponível, cujo funcionamento baseia-se na interferência de dois feixes é o microscópio interferencial. Nessa técnica é necessário que o filme apresente um degrau ou canal, previamente gravado, de acordo com a figura 1.3¹².

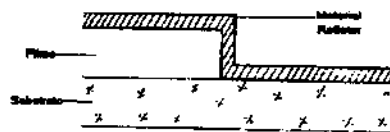


Figura 1.3. Amostra de filme com degrau recoberto com material refletor (ref. 12).

Para se obter bom contraste das franjas de interferência é conveniente recobrir a amostra com material refletor. No interferograma há um deslocamento das franjas de interferência na região do degrau ou canal. Esse deslocamento é medido em termos do número de franjas de interferência, usando luz monocromática coerente. A espessura do filme é dada por:¹²

$$e = \Delta N \lambda / 2 \quad \text{Eq 1.1}$$

onde ΔN é o número de franjas ou fração de franjas que se deslocam no degrau e λ é o comprimento de onda utilizado. A precisão do método está fortemente ligada a boa definição e contraste das franjas.

A transmitância espectral é um tipo de medida espectrofotométrica onde, através de uma manipulação adequada dos dados, determina-se a espessura do filme e o índice de refração simultaneamente. A reflectância e a transmitância do filme são funções dos coeficientes de Fresnel e da diferença de caminho óptico Δ , introduzida pelo filme. Com a variação de λ , Δ varia, que por sua vez produz variações cíclicas na reflectância e transmitância. Estas assumem valores máximos e mínimos e a espessura do filme pode ser determinada a partir de dois extremos¹²:

$$e = M_{ab} \lambda'_a \lambda'_b / 2(\lambda'_a - \lambda'_b) \quad \text{Eq 1.2}$$

onde λ'_a e λ'_b são os comprimentos de onda para dois extremos, calculados no material do filme ($\lambda'_a = \lambda_a / n_a$). Ou seja, é necessário conhecer o índice de refração (n_a) do filme para vários comprimentos de onda e M_{ab} é o número de franjas que separa dois extremos.

Observando os métodos descritos vê-se que os métodos mecânicos (varredura mecânica, micrômetro, etc..) e microscopia (eletrônica, interferencial, etc..) medem a espessura geométrica do filme, sem serem afetados pelas propriedades ópticas do filme

como ocorre na interferometria e no método da transmitância espectral. Entretanto, suas medidas são extremamente vulneráveis a imprecisões decorrentes das imperfeições na superfície do filme.

1.2.1-Medida da Espessura em Filmes Metálicos

Além da possibilidade de se utilizar, para a medida de espessura de filmes metálicos, alguns dos métodos descritos no item 1.2, existem também aparelhos desenvolvidos comercialmente. Um exemplo deste tipo de aparelho é o Fluoroderm (série XRF-200) disponível no Instituto de Química. Ele é um analisador multicanal (250 canais) que identifica energias de fluorescência de raios-X provenientes da irradiação de um material. Além de suas utilidades como analisador, ele mede também espessura de filmes utilizando-se das linhas de emissão do metal do substrato e das linhas de emissão do metal do filme depositado. Ou seja, vai-se depositando camadas de um certo filme sobre o substrato e monitorando-se a atenuação das contagens (cps) da linha de emissão do substrato com o crescente aumento das cps da linha de emissão das camadas depositadas. A um certo momento desaparecem as cps do substrato e as do filme não mais variam. Este ponto é chamado de ponto de saturação (ou espessura infinita) e por meio de relações matemáticas, via normalização das contagens, chega-se à espessura de camadas depositadas. Conforme visto, para serem medidos, os filmes devem estar abaixo da espessura infinita.

Utilizando fluorescência de raios-X, a medida de espessura de filmes constituídos de elementos com coeficientes de absorção e rendimento de fluorescência adequados, como filmes metálicos, é possível em virtude da intensidade de uma linha de raios-X de um elemento presente no filme depender da espessura do mesmo^{13,14}. Isto ocorrerá se a composição do elemento no filme for constante e uniforme.

Entretanto, como visto para o Fluoroderm, há um limite para essa dependência, ou seja, a partir de um determinado valor de espessura do filme, a intensidade da linha de emissão do elemento torna-se constante; conforme pode ser visto na figura 1.1 (esta espessura é denominada *espessura infinita*).

Baseando-se no exposto acima para medidas de espessura de filmes metálicos usando EDXRF, para métodos que utilizam-se da linha de emissão do elemento presente no

filme, este terá alcance limitado pela espessura infinita. Portanto, outra maneira de medir a espessura seria apenas monitorar a atenuação da linha de emissão do elemento presente no substrato do filme em função do aumento da espessura do mesmo¹⁵. A condição necessária é que o elemento presente no substrato deve estar uniformemente distribuído por toda a extensão deste e estar em alta concentração (ou seja, estar acima da espessura infinita).

1.3-A Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF)^{13,14}

1.3.1-Emissão e Absorção de Raios-X

A fluorescência de raios-X é gerada pela perturbação dos orbitais eletrônicos dos átomos, que pode ser realizada pelo bombardeamento da espécie com elétrons de alta energia, raios-X de maior energia ou partículas aceleradas carregadas. O bombardeamento dos elétrons da espécie resulta em um contínuo da energia de raios-X e radiações características de cada elemento.

A emissão de raios-X como função contínua da intensidade em relação à energia é chamada de radiação contínua ou Bremsstrahlung. O contínuo é gerado pela desaceleração progressiva dos elétrons de alta energia que incidem sobre o alvo, sendo a energia cinética dos elétrons convertida em radiação.

Qualitativamente, observa-se que a intensidade da emissão do contínuo aumenta com o crescimento do número atômico do elemento, com o aumento da corrente do feixe de elétrons e com o aumento do potencial de aceleração do elétron.

Quando os elétrons bombardeadores interagem com os elétrons do orbital do elemento ocorre perturbação dos orbitais eletrônicos. Em algumas interações ocorre fotoejeção de elétrons dos orbitais, criando vagas eletrônicas (estado instável); os elétrons das camadas mais externas tendem a ocupar estas vagas, liberando energia na forma de raios-X característicos dos elementos constituintes da amostra em questão.

A energia necessária para iniciar a fotoejeção é denominada energia do vértice de absorção e sua intensidade depende do elemento e do elétron ejetado. A probabilidade de um raio-X ser absorvido por uma amostra é representada em espectroscopia de raios-X pelo coeficiente de absorção de massa. A figura 1.4 mostra um gráfico do coeficiente de

absorção de massa (μ/ρ com unidades de cm^2/g) em função da energia do raios-X para o cobre.

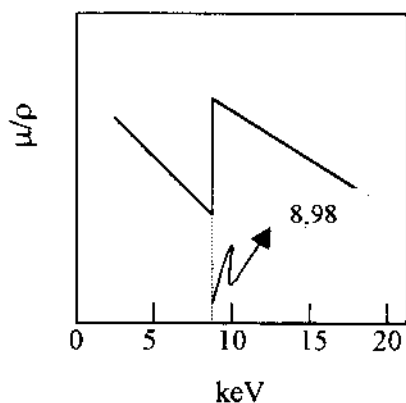


Figura 1.4. Coeficiente de absorção de massa versus energia para o elemento cobre.

O salto repentino ou vértice a 8,98 keV representa a energia do vértice de absorção requerida para fotoejetar um elétron K (1s) do cobre. Um aumento adicional na energia do raio-X continua a resultar na fotoejeção de elétrons K com eficiência menor. O excesso de energia é convertido em energia cinética do elétron fotoejetado.

1.3.2-Espalhamento de Raios-X

Os raios-X podem interagir com o elemento de duas formas: absorção e espalhamento. A absorção da radiação ocorre por interações específicas importantes no processo de excitação da amostra. Já o espalhamento produz a intensidade do “background” no espectro obtido.

Quando os fótons de raios-X colidem com átomos, podem interagir com elétrons dos elementos, resultando no espalhamento dos fótons de raios-X, conforme a figura 1.5. O espalhamento de raios-X é causado geralmente por elétrons mais externos, fracamente ligados ao átomo.

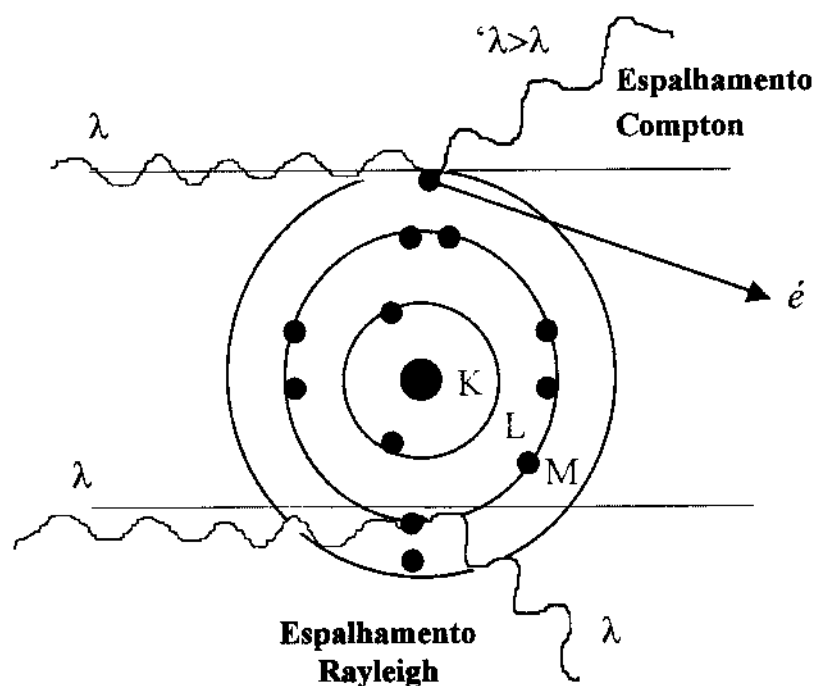


Figura 1.5. Ilustração dos espalhamentos Compton e Rayleigh.

Se as colisões são elásticas, o espalhamento ocorre sem perda de energia do fóton. O processo é conhecido por espalhamento Rayleigh ou coerente. Se o fóton perde energia no processo de ejeção do elétron, o processo é inelástico e é conhecido por espalhamento Compton ou incoerente.

O espalhamento afeta as medidas espectrométricas de raios-X de duas formas importantes. Primeiro, a quantidade total de radiação espalhada aumenta com o número atômico do átomo-alvo dado o número maior de elétrons. No entanto, amostras com matrizes de baixo número atômico exibem um maior background devido à reduzida absorção da radiação espalhada dentro do alvo. Em segundo lugar, a razão das intensidades de espalhamento Compton/Rayleigh aumenta conforme o número atômico da matriz diminui.

1.3.3-Relações entre os Elementos e a Radiação

Quando fótons de raios-X com energia suficiente colidem com um átomo, um elétron de uma camada mais interna pode ser ejetado gerando uma situação instável devido a formação de vagas eletrônicas internas (veja figura 1.6).

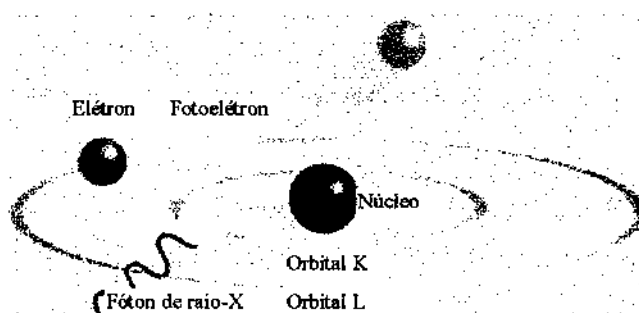


Figura 1.6. Ilustração do bombardeamento de elétron da camada K por fótons de raios-X.

Ocorre então a ocupação dessas vagas por elétrons de camadas mais externas e a liberação de raios-X característicos para cada elemento. Este processo é chamado de efeito fotoelétrico e está ilustrado na figura 1.7.

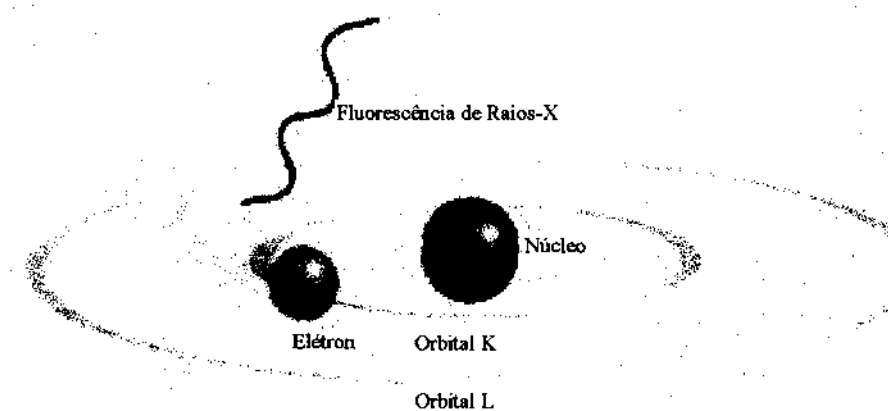


Figura 1.7. Ilustração da liberação da fluorescência de raios-X.

A transição denominada K_{α} representa o raio-X liberado após o preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron da camada L; K_{β} origina-se da ocupação da camada K por um elétron da camada M e assim por diante (veja figura 1.8).

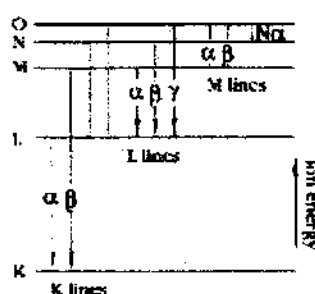


Figura 1.8. Diagrama de energia mostrando as transições eletrônicas características.

Deste modo surgem as chamadas linhas de emissão:

Linhas K: A linha K_{β} ocorre a uma energia maior que a linha K_{α} . A intensidade das linhas K_{α} e K_{β} variam com o número atômico. As linhas K são utilizadas para elementos com número atômico menor que 45 (Ródio).

Linhas L: Estas linhas são excitadas com menor energia que as linhas K. As linhas L são utilizadas para elementos com número atômico maior que 45.

Linhas M: Essas linhas não são muito utilizadas, mas podem ser aplicadas em elementos com número atômico acima de 57.

1.3.4-Rendimento de Fluorescência

Quando um elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, pode ocorrer a emissão de fótons de raios-X e a ejeção de elétrons secundários, ou Auger. A produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de fótons de raios-X. A fração das lacunas geradas que resultam em emissão de raios-X é chamada de rendimento de fluorescência, que é dependente do número atômico do elemento e da transição envolvida. A figura 1.9 mostra um gráfico de rendimento de fluorescência (ω) versus o número atômico do elemento (para as linhas K e L). Os elementos com número atômico baixo apresentam baixa sensibilidade analítica, e baixo valor de energia de emissão, portanto são mais difíceis de serem determinados por fluorescência de raios-X.

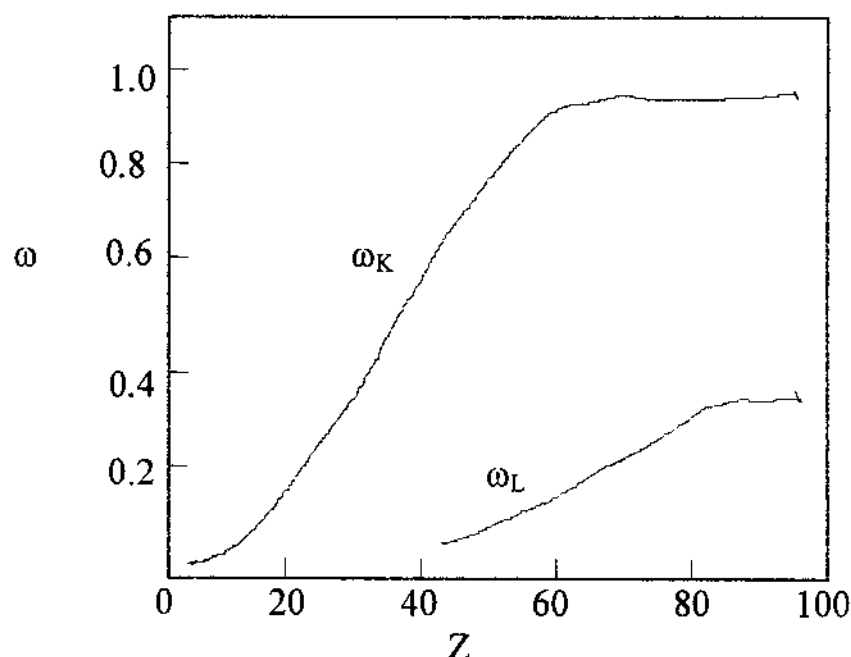


Figura 1.9. Rendimento de Fluorescência (ω) genérico versus número atômico para as linhas K e L.

1.3.5-Aplicações da EDXRF

EDXRF pode ser usada para uma variedade muito grande de amostras, inclusive líquidos ou soluções homogêneas. Antes da análise, suspensões e dispersões devem ser estabilizadas para evitar sedimentação. Ions em solução podem ser precipitados e filtrados ou coletados em resinas de troca iônica. Celas de fluxo para líquidos são disponíveis e são usadas principalmente para controle de processos industriais.

Já que EDXRF pode ser usada para analisar sólidos, propriedade rara entre os métodos analíticos, a grande maioria de suas aplicações envolvem ligas, minerais e outros materiais sólidos. Além dos requisitos básicos de que a amostra deve ser homogênea e ter uma superfície plana, um fator essencial no uso da técnica é o de bem preparar a amostra, segundo métodos bem estabelecidos e recomendados em manuais.

CAPITULO II

2.OBJETIVOS

O propósito deste trabalho foi estudar e desenvolver, por meio da Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF), um método de medida de espessuras de filmes:

- a)Poliméricos**, utilizando-se da atenuação da linha de emissão de um anteparo metálico colocado sob os filmes poliméricos, onde o filme não necessitou ser transparente, não foi modificado por dopagem, nem tampouco foi revestido com algum material refletor ou condutor. Pretendeu-se que a medida fosse rápida (não necessitando de rituais técnicos) e precisa. E principalmente de fácil manipulação matemática para obtenção da espessura; e
- b)Metálicos Espessos**, da mesma forma anterior, um anteparo metálico foi colocado sob os filmes metálicos. Desta forma não foi necessário o conhecimento da espessura infinita dos filmes.

CAPÍTULO III

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1-O Equipamento de EDXRF

O equipamento utilizado para as medidas de intensidade de raios-X é o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva SPECTRACE 5000 disponível no Instituto de Química da Unicamp. Este equipamento é utilizado para a análise elementar simultânea não destrutiva de amostras sólidas e líquidas, para elementos desde o sódio até o urânio. Fisicamente, é composto de 3 partes: câmara de amostragem, tubo de raios-X e detector. A figura 3.1 mostra o perfil do aparelho, onde em (a) é colocada a câmara de amostragem. Interiormente a ela, tem-se uma bandeja com 10 posições onde colocam-se as amostras para serem irradiadas. É na posição 1 que realizam-se as medidas de espessura dos filmes. Por segurança, toda a câmara é blindada com chumbo para evitar exposição dos raios-X ao ambiente.

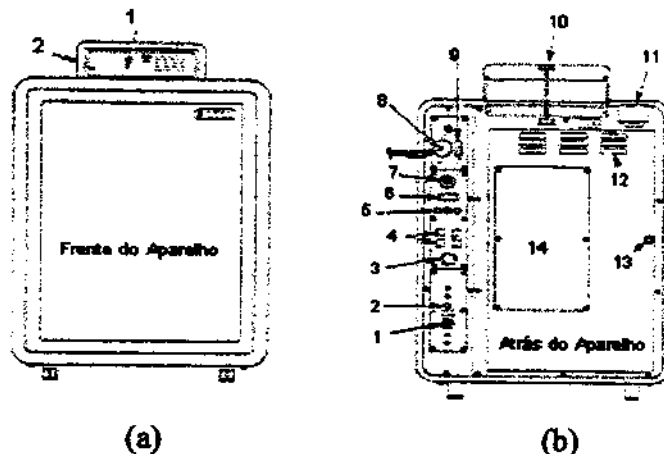


Figura 3.1. Perfil do aparelho de EDXRF usado.

(a) Vista frontal do aparelho.

1-Luz indicadora de produção de raios-X, 2-Tampa da câmara de amostragem.

(b) Vista de trás do aparelho.

1-Entrada da mangueira de vácuo,

2-Entrada da mangueira de Hélio,

3-Potência da bomba de vácuo,

4-Saídas elétricas,

5-Fusíveis,

6-Fonte AC,

7-Chave liga/desliga,

8-Cabo de ligação do micro ao aparelho

9-Cabo de controle da câmara,

10-Cabo indicador da produção de raios-X,

11-Orifício para reposição de $N_2(l)$,

12-Filtros de ventilação,

13-Trava de segurança,

14-Painel de distribuição de hélio.

A figura 3.2 mostra a geometria do feixe de raios-X utilizado para irradiar as amostras. No caso do presente trabalho o local de medida de espessura é o mesmo utilizado para irradiar as amostras sólidas e líquidas.

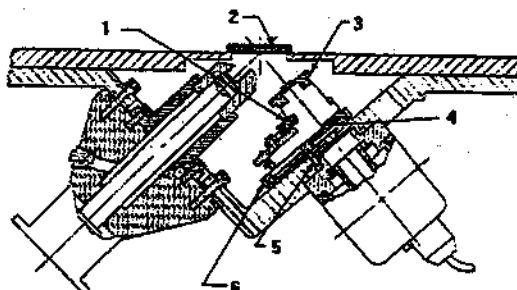


Figura 3.2. Geometria do feixe de raios-X na irradiação de uma amostra.

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1-Parafuso do colimador opcional, | 4-Filtro, |
| 2-Amostra, | 5-Colimador do tubo de raios-X, |
| 3-Colimador opcional, | 6-Disco com filtros |

O tubo de raios-X e o detector ficam no interior do aparelho, conforme vê-se na figura 3.3. Além dos vários componentes eletrônicos, tem-se um recipiente de nitrogênio líquido que promove o resfriamento do detector de raios-X..

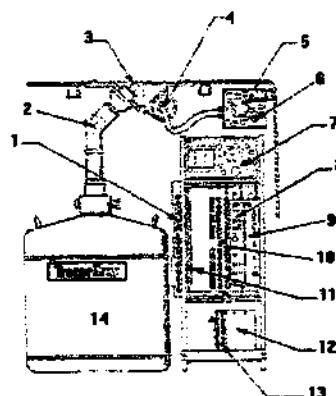


Figura 3.3. Vista interior do aparelho EDXRF.

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1-Placa-mãe , | 8-Processador do pulso, |
| 2-Amplificador, | 9-Fonte de tensão "Bias", |
| 3-Detector, | 10-Cabo de saída para o micro, |
| 4-Tubo de raios-X, | 11-Controlador da câmara, |
| 5-Fonte da tensão do tubo de raios-X, | 12-Fonte de tensão de 24V, |
| 6-Placa controladora da corrente, | 13-Fonte de tensão de 5V, |
| 7-Fonte de tensão de 12 V, | 14-Recipiente do nitrogênio líquido. |

3.2-Tubo de Raios-X e Detector^{13,14}

O tubo de raios-X fornece até cerca de 50 W de potência e pode ser operado a um máximo de 50 kV e 0,35 mA. O tipo utilizado é o tubo de raios-X de Coolidge, conforme está ilustrado na figura 3.4.

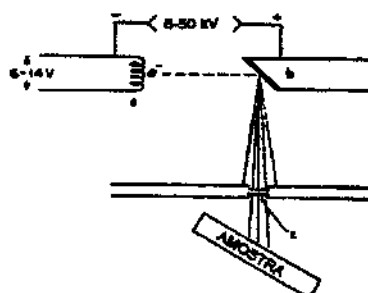


Figura 3.4. Esquema de um tubo de raios-X de Coolidge.
(a) filamento, (b) ânodo e (c) janela de berílio.

Uma baixa voltagem é aplicada no filamento de tungstênio de modo que se tenha liberação térmica de elétrons. Entre o cátodo (filamento) e o ânodo (em nosso caso, um filme de ródio) é aplicada uma voltagem alta, entre 6 e 50 kV (dependendo do elemento de interesse na amostra), que acelera os elétrons ao ânodo. A desaceleração dos elétrons e o processo fotoelétrico causam o *continuum* de emissão e a produção dos raios-X característicos emitidos do ânodo, respectivamente. Os elétrons adquirem energia cinética suficiente para excitar o ródio de forma que ele emita raios-X. Devido ao tubo estar sob alto vácuo, os raios-X devem passar por uma janela de berílio. O uso do berílio é devido ao seu número atômico, que reduz a atenuação de fótons de raios-X de baixa energia. Esta janela mantém uma diferença entre a pressão atmosférica e o vácuo dentro do tubo de raios-X.

Alguns materiais usados para ânodos de tubos de raios-X são mostrados abaixo, na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Materiais comuns em ânodos de tubos de raios-X

Elemento (ânodo)	Energia (keV)
Ag	22,1 (K_{α}) 2,98 (L_{α})
Au	8,49 (L_{α})
Cr	5,41 (K_{α})
Cu	8,04 (K_{α})
Rh	20,2 (K_{α}) 2,70 (L_{α})
W	8,40 (L_{α})

O uso de filtros primários, colocados entre o tubo de raios-X e a amostra, permite a filtração da radiação primária reduzindo o "background". O filtro otimiza as condições de excitação para elementos com linhas de emissão em uma determinada faixa de energia.

O detector é de estado sólido de Si(Li) e é mostrado esquematicamente na figura 3.5. Suas principais vantagens são a criação de um sinal proporcional à energia do fóton dos raios-X e a resolução adequada para análise quantitativa.

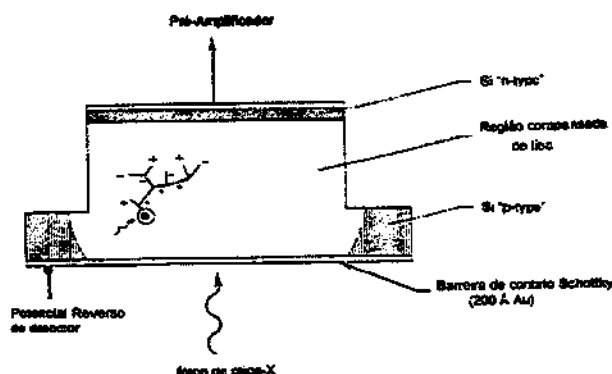


Figura 3.5. Desenho esquemático do detector de Si(Li).

O cristal de Si(Li) é considerado como uma estrutura em camadas na qual uma região ativa dopada com lítio separa um lado tipo-p de outro tipo-n. Sob voltagem reversa de aproximadamente 800-1000 V, a região ativa serve como um isolante, com um gradiente de campo elétrico através de seu volume. Quando um fóton de raios-X entra na região ativa do detector, ocorre a fotoionização com um par elétron-lacuna criado para cada 3,8 eV de energia do fóton. Idealmente, o detector deverá coletar completamente a carga criada por cada entrada de fóton e resultar numa resposta para somente aquela energia. Na realidade, entretanto, algumas contagens de background aparecem a energias abaixo da energia do fóton, graças a perdas ocorridas no detector. A carga coletada a cada vez que um fóton de raios-X entra no detector é convertida em um valor digital que representa a energia do fóton, a qual é interpretada como um endereço na memória do computador. O conteúdo de cada endereço é incrementado, significando portanto a detecção de um fóton correspondente àquela energia.

O detector semiconductor de Si(Li) deve ser mantido resfriado em nitrogênio líquido para minimizar o ruído termoeletrônico que afeta a detecção de sinais de pouca amplitude e

para reduzir a mobilidade do lítio no silício, que pode danificar o detector. O cristal é montado sobre um "dedo frio" de cobre, que é ligado ao reservatório de nitrogênio.

3.3-As Medidas por EDXRF

Antes de se realizar as medidas de intensidade deve-se fazer a escolha dos parâmetros de aquisição, dos parâmetros de processamento do espectro e a escolha do método de quantificação.

3.3.1-Parâmetros de Aquisição

Antes de se iniciar a irradiação das amostras, devem ser consideradas as seguintes condições de acordo com o elemento a ser analisado:

1-Voltagem do Tubo de Raios-X: Varia de 6 a 50 kV e a sua escolha depende dos elementos a serem analisados.

2-Corrente do Tubo de Raios-X: Deve ser ajustada de forma que o "dead time" não exceda 50%; é ajustada depois de selecionados o filtro e a voltagem.

3-Filtro: É utilizado para otimizar as condições de excitação para elementos com linhas de emissão em uma determinada faixa de energia do espectro. A tabela 3.2 apresenta os tipos de filtro disponíveis no equipamento combinados com a voltagem para faixas de elementos.

Tabela 3.2. Combinações de Voltagem do Tubo/Filtro otimizadas para faixas de elementos.

Filtro	Voltagem do Tubo (kV)	Elementos Otimizados	Outros elementos detectados
Sem Filtro	8-15	Na-S(K) Zn-Mo(L)	K-Fe(K) Tc-Ce(L)
Celulose	8-15	Cl-Sc(K) Tc-Cs(L)	Al-Zn(K) Zr-Gd(L)
Alumínio (0,127 mm)	10-20	Ti-Mn(K) Ba-Sm(L)	Cl-Br(K) Ag-Hf(L)
Fino (0,05 mmRh)	20-30	Fe-Ge(K) Eu-Au(L)	K-Mo(K) Ba-U(L)
Cinco (0,127 mm Rh)	30-45	As-Mo(K) Hg-U(L)	Ti-Mo(K)
Seis (0,63 mm Cu)	45-50	Tc-La(K)	

4-Tempo de irradiação: É o tempo em que a amostra será irradiada.

5-Energia máxima: Define o limite superior de energia do espectro (10, 20 ou 40 keV)

6-Atmosfera: Pode ser ar, vácuo ou hélio dependendo do elemento a ser analisado. O ar é o mais utilizado e o vácuo é frequentemente utilizado em amostras com elementos mais leves, desde que estejam na forma sólida. O hélio pode ser utilizado em amostras líquidas com elementos mais leves, mas não está disponível no equipamento utilizado.

7-Tempo de pré-aquecimento (Warmup): Tempo necessário para que o sistema se estabilize entre uma irradiação e outra; 5 s é o suficiente para o pré-aquecimento.

3.3.2-Processamento do Espectro

O processamento do espectro tem a função de ler um espectro e integrar os picos, determinando suas intensidades em unidades de contagens por segundo (cps). Os elementos a serem analisados devem ser listados com suas respectivas linhas de emissão (K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β}) e o programa do aparelho realiza uma integração das contagens obtidas no pico escolhido. Para evitar contribuições de outros picos na amostra, o programa demarca um intervalo (ROI - region of interest) o qual é centrado no meio do pico do elemento de interesse. Depois de processado o espectro, suas intensidades podem ser lidas em contagens por segundo (cps).

3.3.3-Técnicas de Análise

As técnicas de análise utilizam as intensidades para obter uma curva analítica ou outros métodos matemáticos de correlação entre intensidade X concentração. As intensidades (cps) são as conseguidas ao se processar o espectro. As técnicas de análise podem ser linear, quadrática, correção de intensidade, correção de concentração e parâmetros fundamentais. Na presente técnica de medida de espessura de filmes não será utilizada nenhuma das técnicas de análise citadas, somente a correlação entre intensidade e espessura do filme, como veremos a seguir neste trabalho.

3.4-Obtenção dos Tarugos

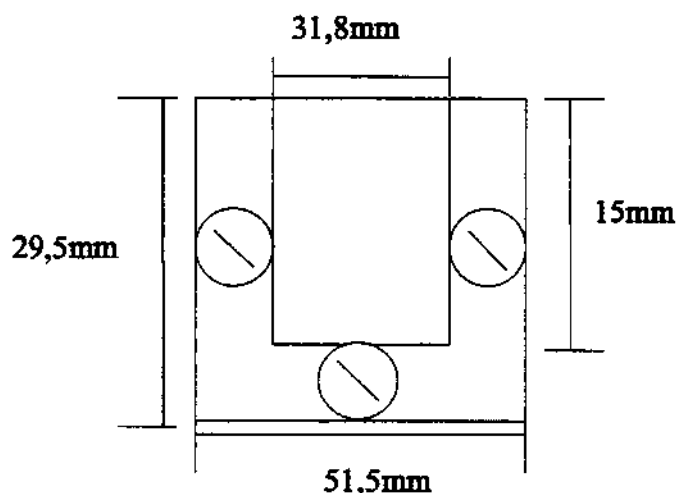
Com a finalidade de aumentar a sensibilidade da técnica, confeccionaram-se outros tarugos metálicos. Inicialmente os critérios de escolha do metal constituinte do tarugo foram: maior número atômico a partir do cobre (tarugo acessório do aparelho) e disponibilidade no almoxarifado do Instituto de Química. Deste modo, os metais escolhidos foram: chumbo e estanho. O chumbo utilizado foi aquele comercialmente utilizado em pescarias. Já para o estanho utilizou-se do estanho granulado 20 Mesh - PA, Pureza: 99,9% (ACS).

Em um segundo momento do trabalho, confeccionaram-se outros tarugos sendo estes novos portas medidas. Eles eram constituídos de cobre (novo tarugo de cobre) e alumínio; ambos foram obtidos de barras cilíndricas comerciais.

3.4.1-Construção de Molde de Ferro para Obtenção dos Tarugos de Chumbo e Estanho

Para obtenção dos tarugos de chumbo e de estanho, teve-se que construir um molde para fundi-los. Para esta construção, esboçou-se um desenho de molde que, após os metais serem fundidos em seu interior, reproduziriam as medidas do porta amostra do aparelho.

O molde construído, conforme descrição da figura 3.6, foi confeccionado na oficina do Instituto de Química. Escolheu-se ferro para que este suportasse altas temperaturas em mufla.



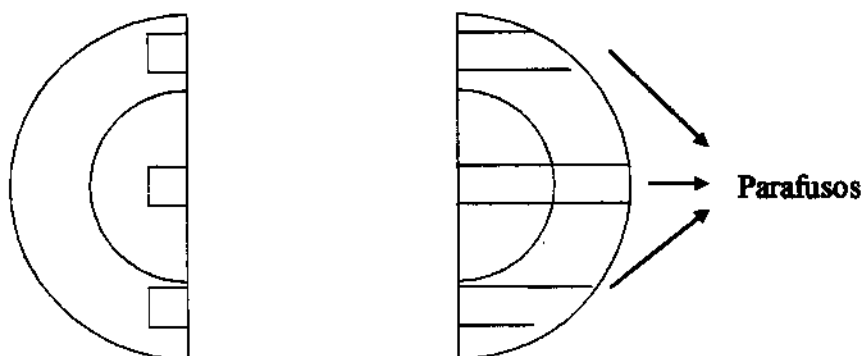


Figura 3.6. Desenho do molde de ferro utilizado para o fabrico dos tarugos.

3.4.2-Procedimento para a Fusão do Estanho e do Chumbo no Molde de Ferro

Inicialmente averiguaram-se alguns dados dos metais para se efetuar a fundição¹⁶:

➡Estanho (Sn) - Peso Molecular: 118,69

Ponto de fusão: 231,9681⁰C Ponto de ebulição: 2270⁰C

Densidade: 5,75 g/cm³

➡Chumbo (Pb) - Peso Molecular: 207,2

Ponto de fusão: 327,502⁰C Ponto de ebulição: 1740⁰C

Densidade: 11,34 g/cm³

Através dos dados acima, avaliaram-se as temperaturas de fusão e então realizou-se a fundição conforme procedimento que se segue.

Levou-se o molde de ferro, juntamente com uma quantidade de estanho que não transbordasse em seu interior, para a mufla (Thermolab, modelo: M.L.E.A.T., Série 306, 16 AMPS, Temp. máx: 1200⁰C). Elevou-se a temperatura até um pouco acima da temperatura de fusão do estanho. Após fundido todo o estanho, o molde foi retirado da mufla e deixou-se resfriar à temperatura ambiente. Em seguida, depois de resfriado, retirou-se o tarugo confeccionado, desparafusando-se o molde.

Para obter-se o tarugo de chumbo, pegaram-se algumas "chumbadas" (não ultrapassando as bordas do molde) e colocou-se no molde. Elevou-se a temperatura da mufla até um pouco acima da temperatura de fusão do chumbo. Após fundido o chumbo,

retirou-se o molde da mufia e deixou este resfriar à temperatura ambiente. Em seguida retirou-se o tarugo de chumbo, desparafusando o molde.

Após obtidos os dois tarugos, estes foram levados à oficina para o acabamento final no torno (polimento das faces) e guardados para uso posterior no EDXRF.

3.5-Construção dos Novos Porta-medidas (Novo Tarugo de Cobre e Tarugo de Alumínio)

Com a finalidade de diminuir os desvios padrão encontrados nas equações propostas construíram-se novos porta-medidas.

Foi confeccionado um novo tarugo de cobre e um tarugo de alumínio, ambos com as seguintes medidas: diâmetro 28 mm e altura 30 mm.

Ainda para estes novos porta-medidas fabricaram-se alguns anéis de teflon com diferentes diâmetros a partir do diâmetro dos tarugos. A idéia era diminuir a movimentação dos filmes pouco aderentes quando estes estavam sendo sobrepostos. Para isso colocava-se o filme no tarugo e em seguida prendia-se este com um anel. Após irradiação, colocava-se um novo filme, prendendo-o novamente com outro anel. E assim sucessivamente realizava-se este procedimento até o limite de filme estipulado, como será visto a seguir.

3.6-Filmes Testados

Os filmes testados neste trabalho foram:

- ◆ Filme de PVC comercial utilizado para embalar produtos

Filme transparente de poli(cloreto de vinila)-PVC.

- ◆ Filme para suporte de amostras - Mylar comercial

Filme transparente constituído de poli(tereftalato de etileno)-PET.

- ◆ Folhas de Celofane comercial

Filme transparente, constituído de celulose regenerado produzido por extrusão da viscose. Geralmente é plastificado com etileno glicol.

- ◆ Fita comercial utilizada em vedação para roscas

Filme branco de poli(tetrafluoretileno)-PTFE.

- ◆ Folhas de PE comercial, utilizado em embalagens

Filme transparente de polietileno (PE) de baixa densidade.

➡Filme de PP comercial, utilizado em fitas adesivas

Filme transparente de polipropileno (PP) biorientado, cedido cordialmente pela Empresa 3M do Brasil, em seis diferentes espessuras. Este filme foi utilizado como teste de verificação das equações propostas para a medida de espessura.

E como filme metálico foi utilizado:

➡Filme de alumínio comercial

Filme constituído de alumínio, vendido em supermercados na forma de pequenos rolos para ser utilizados em embalagens domésticas.

3.7-Procedimento para as Medidas com EDXRF

Para a realização das medidas de intensidade com o equipamento de fluorescência de raios-X, tem-se que primeiramente seleccionar as condições de irradiação (ver item 3.3) para todos os filmes utilizados, em função do metal constituinte do tarugo estudado.

A tabela 3.3 mostra os parâmetros seleccionados para a irradiação dos tarugos de Cu, Pb e Sn no estudo dos filmes poliméricos. Já a tabela 3.4 mostra os parâmetros seleccionados para o novo tarugo de cobre e o tarugo de alumínio, também usado no estudo dos filmes poliméricos.

Tabela 3.3. Condições de irradiação utilizadas com os tarugos de cobre, chumbo e estanho para os filmes poliméricos.

Parâmetros Seleccionados	Tarugo de Cu*	Tarugo de Pb	Tarugo de Sn
Voltagem do Tubo (kV)	28	26	46
Corrente do Tubo (mA)	0,02	0,03	0,07
Filtro Usado	Fino**	Fino**	Seis***
Tempo de irradiação (S)	100 e 10	100, 50 e 10	100
Energia Máxima (keV)	20	20	40
Atmosfera	ar	ar	ar
Pré-aquecimento (S)	5	5	5

*Este tarugo é acessório do aparelho, ** Fino = filme de Ródio de 0,05 mm, ***Seis = Filme de Cu de espessura de 0,63 mm.

Tabela 3.4. Condições de irradiação utilizadas com o novo tarugo de cobre e com o tarugo de alumínio para os filmes poliméricos.

Parâmetros Seleccionados	Novo Tarugo de Cu	Tarugo de Al
Voltagem do Tubo (kV)	28	15
Corrente do Tubo (mA)	0,02	0,03
Filtro Usado	Fino*	Sem Filtro
Tempo de irradiação (s)	100/ (200 p/ PET)	100
Energia Máxima (keV)	20	20
Atmosfera	ar	Vácuo
Pré-aquecimento (s)	5	5

*Fino = Filme de Ródio de espessura de 0,05mm.

Para o filme de alumínio, as condições de irradiação com os tarugos de cobre e chumbo estão na tabela 3.5.

Tabela 3.5. Condições de irradiação utilizadas com os tarugos de cobre e de chumbo, para o filme de alumínio.

Parâmetros Seleccionados	Tarugo de Cu*	Tarugo de Pb
Voltagem do Tubo (kV)	13	16
Corrente do Tubo (mA)	0.04	0.08
Filtro Usado	Alumínio**	Alumínio
Tempo de irradiação (s)	100	100
Energia Máxima (keV)	20	20
Atmosfera	ar	ar
Pré-aquecimento (s)	5	5

*Acessório do aparelho, **Alumínio = Filme de alumínio de espessura de 0,127 mm.

Após seleccionados os parâmetros de irradiação do tarugo, realizaram-se as medidas de intensidade da linha de emissão do elemento metálico do tarugo, em função do número de filmes colocados. Ou seja, foi-se sobrepondo folhas, de um determinado filme, sobre o tarugo e irradiando-se após cada sobreposição, uma por vez, até completar um número adequado destas.

Este procedimento de medida de intensidade em função do número de filmes, ou seja, as sobreposições com posterior irradiação, foram realizadas com tempos de irradiação de 10 e 100 s, no caso do Cu; no caso do Pb foi realizado com três tempos de irradiação: 10, 50 e 100 s. Apenas o filme de PVC foi irradiado com 10 e 100 s. Usando os tarugos de Sn, Al e o novo tarugo de cobre, somente o tempo de 100 s foi utilizado.

As irradiações realizadas para cada filme, com um determinado tarugo, foram feitas sequencialmente para o estudo dos tempos de irradiação. Por exemplo, ao irradiarmos o PTFE, com o tarugo de chumbo, o tempo de 10 s foi aplicado inicialmente; logo em

seguida sem retirar os filmes, usamos o tempo de 50 s e posteriormente, de 100 s. A finalidade deste procedimento era posteriormente podermos comparar os resultados em termos de precisão analítica, nas mesmas condições de irradiação.

Após realizadas as medidas de intensidade, para cada filme, em um determinado tarugo, processam-se os espectros de acordo com o item 3.3.2, para se obter as intensidades em contagens por segundo. As intensidades obtidas foram copiadas para serem trabalhadas posteriormente no programa gráfico Microcal Origin versão 3.5.

3.8-Estudo da Presença de Contaminantes nos Tarugos

Objetivando verificar a presença de contaminantes nos tarugos utilizados no método de medida, realizaram-se alguns testes com estes. Os testes foram basicamente de irradiações dos tarugos em todos os filtros presentes no aparelho. Conforme descrito no item 3.3.1, os filtros são utilizados para otimizar as condições de excitação para elementos com linhas de emissão em uma determinada faixa de energia do espectro. Deste modo, com o uso destes pode-se verificar a presença ou não da maioria dos elementos (a partir do Na até o U) da tabela periódica.

As condições de irradiação utilizadas com tarugos de estanho, cobre e chumbo, em todos os filtros são mostradas, respectivamente, nas tabelas 3.6 a 3.8 abaixo. Para o novo tarugo de cobre e para o tarugo de Al as condições de irradiação estão listadas nas tabelas 3.9 e 3.10 respectivamente.

Tabela 3.6. Condições de irradiação utilizadas com tarugo de estanho para cada filtro.

<i>Tarugo de Estanho</i>	Filtros Utilizados					
	Sem Filtro	Celulose	Alumínio	Fino	Cinco	Sels
Voltagem do Tubo (kV)	10	14	18	28	40	46
Corrente do Tubo (mA)	0,07	0,08	0,10	0,16	0,08	0,07
Tempo de irradiação (s)	100	100	100	100	100	100
Energia Máxima (keV)	20	20	20	40	40	40
Atmosfera	ar	ar	ar	ar	ar	ar
Pré-aquecimento (s)	5	5	5	5	5	5

Tabela 3.7. Condições de irradiação utilizadas com tarugo de cobre para cada filtro.

<i>Tarugo de Cobre*</i>	Filtros Utilizados					
Parâmetros Seleccionados	Sem Filtro	Celulose	Alumínio	Fino	Cinco	Seis
Voltagem do Tubo (kV)	11	11	13	23	35	49
Corrente do Tubo (mA)	0,04	0,06	0,04	0,04	0,03	0,33
Tempo de irradiação (s)	100	100	100	100	100	100
Energia Máxima (keV)	20	20	20	20	20	20
Atmosfera	ar	ar	ar	ar	ar	ar
Pré-aquecimento (s)	5	5	5	5	5	5

*Acessório do aparelho

Tabela 3.8. Condições de irradiação utilizadas com tarugo de chumbo para cada filtro.

<i>Tarugo de Chumbo</i>	Filtros Utilizados					
Parâmetros Seleccionados	Sem Filtro	Celulose	Alumínio	Fino	Cinco	Seis
Voltagem do Tubo (kV)	14	14	16	26	33	49
Corrente do Tubo (mA)	0,06	0,13	0,08	0,03	0,04	0,34
Tempo de irradiação (s)	100	100	100	100	100	100
Energia Máxima (keV)	20	20	20	20	20	20
Atmosfera	ar	ar	ar	ar	ar	ar
Pré-aquecimento (s)	5	5	5	5	5	5

Tabela 3.9. Condições de irradiação utilizadas com o novo tarugo de cobre para cada filtro.

<i>Tarugo de Cobre-novo</i>	Filtros Utilizados					
Parâmetros Seleccionados	Sem Filtro	Celulose	Alumínio	Fino	Cinco	Seis
Voltagem do Tubo (kV)	11	11	13	20	35	49
Corrente do Tubo (mA)	0,04	0,06	0,04	0,08	0,03	0,33
Tempo de irradiação (s)	100	100	100	100	100	100
Energia Máxima (keV)	20	20	20	20	20	20
Atmosfera	ar	ar	ar	ar	ar	ar
Pré-aquecimento (s)	5	5	5	5	5	5

Tabela 3.10. Condições de irradiação utilizadas com o tarugo de alumínio para cada filtro.

<i>Tarugo de Alumínio</i>	Filtros Utilizados					
Parâmetros Seleccionados	Sem Filtro	Celulose	Alumínio	Fino	Cinco	Seis
Voltagem do Tubo (kV)	15	15	18	25	40	50
Corrente do Tubo (mA)	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06
Tempo de irradiação (s)	100	100	100	100	100	100
Energia Máxima (keV)	20	20	40	40	40	40
Atmosfera	Vácuo	Vácuo	Vácuo	Vácuo	Vácuo	Vácuo
Pré-aquecimento (s)	5	5	5	5	5	5

Após todas as irradiações, foram processados os espectros de acordo com o item 3.3.2, para se obter as intensidades em contagens por segundo.

3.9-Cálculo do Limite de Detecção e Propagação de Erros

Para a determinação do limite de detecção de cada reta, utilizou-se a equação¹⁷, onde :LD (limite de detecção), SD (desvio padrão) e S (sensibilidade, coeficiente angular da reta).

$$LD = 3 \times SD_{\text{branco}} / S \quad \text{Eq 3.1}$$

No caso desta técnica, considerou-se o branco como o tarugo metálico, sem filmes sobrepostos.

Para o cálculo do limite de detecção foi realizado um total de 10 irradiações com cada tarugo, conforme suas condições de irradiação e obteve-se o desvio padrão do branco. A sensibilidade do método, dada pelo coeficiente angular de cada reta, bem como os desvios padrão, foram obtidos a partir das curvas produzidas pelo programa Origin-3.5.

As propagações de erro, a serem usadas quando da obtenção de espessuras, foram calculadas usando a seguinte fórmula de propagação de erros¹⁷:

$$Sd = Ef \times [(sd_a/a)^2 + (sd_b/b)^2 + (sd_c/c)^2]^{1/2} \quad \text{Eq 3.2}$$

onde: Sd = Erro do valor de espessura; Ef = Espessura do filme medido; sd_a, sd_b e sd_c são os erros obtidos na regressão linear (coeficiente linear e angular) e os erros obtidos no momento da medida com o EDXRF.

3.10-Medida de Espessura dos Filmes, usando Métodos Tradicionais.

Para a averiguação da espessura dos filmes, utilizaram-se dois métodos tradicionais: o Micrômetro e o Microscópio de Varredura, ambos disponíveis no Instituto de Química da Unicamp.

No caso do micrômetro (marca: Mitutoyo , Japão) as espessuras são encontradas no momento da medida. Basta apenas colocar o filme no porta amostra e mecanicamente

ajustar a leitura da espessura. Em virtude da pouca precisão apresentada nas medidas, o micrômetro foi descartado.

Já no caso do microscópio de varredura (SEM - Scanning Eletron microscope, marca: Jeol , modelo: JSM-T 300), uma pequena tira dos filmes é recortada e colocada em um frasco contendo sílica secante para se retirar umidade. Em seguida leva-se ao microscópio para a medida final e registram-se as imagens em filmes fotográficos especiais (especificações: Asa 100, VP-120, Kodak).

As ampliações do microscópio para cada filme foram: PET - 10.000 vezes, Celofane - 2.000 vezes, PTFE - 2.000 vezes e PVC 3.500 vezes. Para cada espessura ampliada, tiraram-se 3 fotos de cada um dos filmes PET, Celofane e PVC. Para o PTFE obtiveram-se 2 fotos. Para o PE, foram 2 fotos ampliadas em 5.000 vezes e 2 fotos ampliadas 2.000 vezes; para o PP, foram 2 fotos ampliadas em 2.000 vezes. Para o filme de alumínio foram 2 fotos ampliadas 3500 vezes. Em seguida as fotos foram reveladas e, do negativo para a revelação, obteve-se uma ampliação de mais duas vezes. As fotos foram reveladas no Centro de Comunicação da Unicamp.

3.11-Cálculo das Espessuras Através das Fotos de SEM Ampliadas.

Para a obtenção da espessura dos filmes realizou-se o seguinte procedimento: escolheram-se várias posições de espessura na foto e com uma régua mediram-se vários intervalos de espessura para cada filme. No final destas medidas, encontrou-se um valor médio final de espessura de cada filme. Em seguida, realizaram-se as divisões das médias pelos aumentos realizados em cada filme, obtendo-se a espessura final dos filmes. Estes valores foram considerados como ponto de partida para as calibrações de intensidade em função da espessura por EDXRF.

3.12-Teste com o Tarugo de Estanho.

Este estudo possibilitou verificar se a causa das baixas atenuações ocorridas com o tarugo de estanho, com os vários filmes poliméricos medidos, foi devida à não homogeneidade do estanho em virtude de uma fundição incompleta, ou seja, presença de bolhas, núcleos sólidos de impurezas, etc.

Para esta análise, inicialmente dividiu-se por traços a superfície do tarugo de estanho em 8 partes iguais. Ajustaram-se as condições de irradiação conforme tabela 3.3 e realizaram-se 8 irradiações. Cada irradiação foi acionada à medida que se girava o tarugo, de modo que um traço proveniente da divisão coincidissem com uma marca feita na bandeja dos porta-amostras. As intensidades de raios-X obtidas foram anotadas para posterior análise.

3.13-Teste com o PP em suas Seis Diferentes Espessuras

Os 6 filmes de PP de diferentes espessuras foram usados para construir retas de calibração com os tarugos de alumínio e o novo tarugo de cobre. Para esta construção realizou-se o seguinte procedimento. Irradiou-se o tarugo com a sobreposição dos filmes, sendo que os filmes sobrepostos eram de espessuras diferentes e estavam em ordem crescente desta. Para garantir uma baixa movimentação dos filmes na sobreposição utilizaram-se os anéis de teflon. As condições de irradiação dos tarugos de alumínio e do novo tarugo de cobre são mostradas na tabela 3.5.

Com as retas médias obtidas extraíram-se as equações originárias e estas foram testadas da seguinte maneira: irradiou-se cada filme por vez, sem sobreposição, em cada tarugo e anotou-se a intensidade. Esta intensidade foi utilizada para obtenção da espessura daquele filme.

CAPÍTULO IV

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1-Comportamento Típico de Atenuação da Radiação

Os espectros mostrados nas figuras 4.1 e 4.2, mostram resultados típicos ao se irradiar amostras para as medidas de espessura. Os espectros são resultantes da irradiação do tarugo de cobre com os filmes de PVC e PTFE, respectivamente.

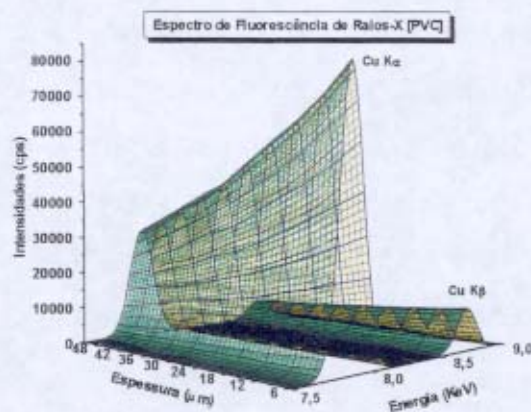


Figura 4.1. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre e PVC, mostrando a atenuação da intensidade em função da espessura. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

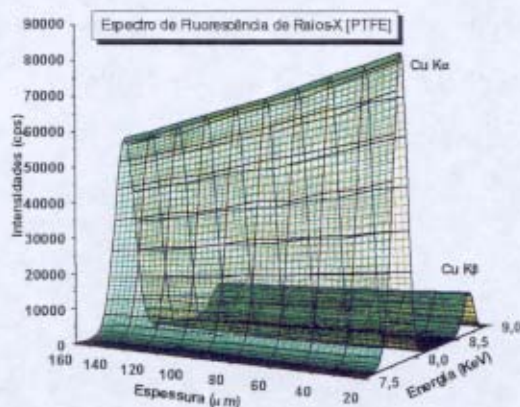


Figura 4.2. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre e PTFE, mostrando a atenuação da intensidade em função da espessura. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

Os espectros mostram as linhas de emissão K_{α} e K_{β} do elemento cobre. De acordo com a teoria discutida no início deste trabalho a linha de emissão K_{α} é oriunda da transição ocorrida quando um elétron da camada L preenche uma vaga na camada K, enquanto que K_{β} é originada da ocupação da camada K por um elétron da camada M.

As energias em que se encontram as linhas K_{α} e K_{β} são características de cada elemento. A diferença nas intensidades de raios-X das linhas são explicadas pela baixa eficiência dos elétrons da camada M em ocupar as vagas deixadas pelo elétron fotoejetado, tornando a intensidade de radiação menor.

A medida que aumenta-se a espessura dos filmes ocorre a atenuação das linhas de emissão. Isto ocorre pois os filmes funcionam como barreiras para a radiação liberada em consequência da transição do elétron, por isto ao aumentarmos a espessura tem-se uma diminuição na intensidade dos raios-X e é justamente esse decréscimo que será usado indiretamente na correlação com a espessura dos filmes poliméricos. Deste modo, a partir dos resultados vê-se que o PVC, por exemplo, consegue barrar de maneira mais acentuada os fótons de raios-X emitidos em comparação com o PTFE.

4.2-Medidas Usando o Equipamento de EDXRF.

4.2.1-Tarugo de Cobre (acessório do aparelho) e os Filmes Poliméricos.

O tarugo de cobre é um acessório do aparelho. Ele cotidianamente é usado na calibração de energia do aparelho e foi usado na técnica de medida proposta.

De acordo com as condições de irradiação mostradas na tabela 3.3, pode-se obter as intensidades de raios-X em função do número de filmes irradiado.

4.2.1.1-Filme de PTFE

A tabela 4.1 mostra alguns dos resultados obtidos na irradiação do filme de PTFE, com tarugo de cobre e tempo de irradiação de 10 e 100 s.

Tabela 4.1. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PTFE (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação 10 e 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-1 100 s	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-2 100 s	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-1 10 s	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-2 10 s
0	7871,76		7949,50	
17	7573,72	7564,78	7561,10	7549,60
34	7294,46	7303,14	7297,90	7317,30
51	7027,30	7045,41	7033,50	7046,10
68	6808,16	6807,95	6749,90	6753,70
85	6542,60	6583,56	6563,00	6617,60
102	6337,92	6371,48	6293,80	6381,50
119	6120,15	6155,58	6180,70	6095,90
136	5918,10	5959,87	5865,40	5934,80
153	5724,75	5740,61	5708,80	5773,50
170	5527,56	5563,74	5530,40	5569,20

A partir dos dados da tabela 4.1, vê-se claramente a atenuação da intensidade de raios-X para a linha de emissão K_{α} do elemento cobre. Tanto para o tempo de 100 s, como para o tempo de 10 s, a atenuação foi de cerca de 30% do valor inicial da intensidade, ou seja, de 7871,76 cps para nenhum filme sobreposto no tarugo a 5527,56 cps para 10 filmes sobrepostos, no tempo de 100 s. Para o tempo de 10 s, de 7949,50 cps para nenhum filme a 5530,40 cps para 10 filmes sobrepostos.

O gráfico da figura 4.3 revela melhor esta diminuição, em função da espessura do filme, ocorrido na irradiação, com tempo de 100 s.

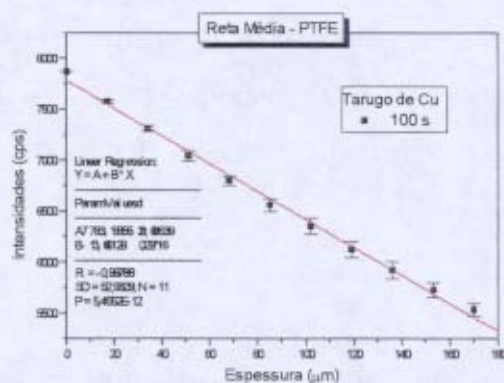


Figura 4.3. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de PTFE sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 5 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

O gráfico da figura 4.3 mostra que as intensidades obtidas são bastante reprodutíveis em virtude dos baixos desvios ocorridos em cada medida de espessura. Nota-se que à medida que vai-se sobrepondo os filmes, vai havendo maiores desvios padrão em cada ponto; isto com certeza provém de erros operacionais de colocação do filme sobre o tarugo. Ou seja, quando sobrepõe-se um filme sobre outro, pode ocorrer uma movimentação dos já irradiados e conseqüentemente alteram-se as medidas subseqüentes.

O gráfico da figura 4.4, mostra a reta média de todos os pontos obtidos na irradiação do sistema Cu-PTFE com tempo de 10 s.

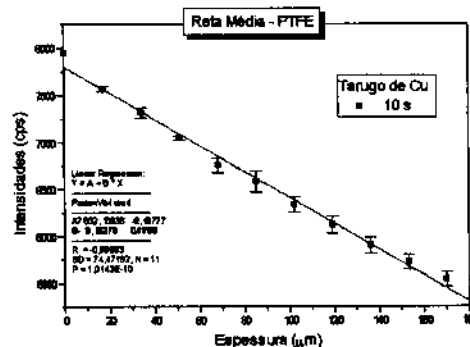


Figura 4.4. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de PTFE sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 5 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Semelhantemente ao ocorrido com o tempo de 100 s, a atenuação também é bastante visível. A repetibilidade das medidas é alta conforme revelam os baixos desvios. Tanto para o tempo de 10 quanto para o de 100 s, os coeficientes de correlação das retas são bastante satisfatórios (0,99788 para 100 s e 0,99593 para 10 s). Para ambos os tempos de irradiação, os coeficientes de correlação das retas são muito semelhantes.

4.2.1.2-Filme de Celofane

A tabela 4.2 mostra alguns dos dados obtidos para o filme de Celofane, com tempos de 10 e 100 s.

Tabela 4.2. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o Celofane (Condições de irradiação da tabela 3.3 - Tempo de irradiação 10 e 100s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-1 100 s	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-2 100 s	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-1 10 s	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-2 10s
0	7872,00		7870,30	
20,7	7745,50	7803,23	7777,40	7750,60
41,4	7689,64	7688,78	7699,70	7735,90
62,1	7601,29	7633,24	7673,80	7675,00
82,8	7521,69	7561,32	7594,60	7623,70
103,5	7474,91	7508,68	7444,40	7539,20
124,2	7335,21	7449,92	7484,20	7393,60
144,9	7253,81	7336,04	7276,70	7358,80

No caso do celofane, a atenuação da intensidade de raios-X da linha de emissão K_{α} do cobre foi menor para ambos os tempos de irradiação (comparado ao PTFE). A porcentagem diminuída ficou ao redor de 8% para ambos os tempos.

Os resultados com tempo de 100 s são também reproduzíveis, conforme vê-se na figura 4.5.

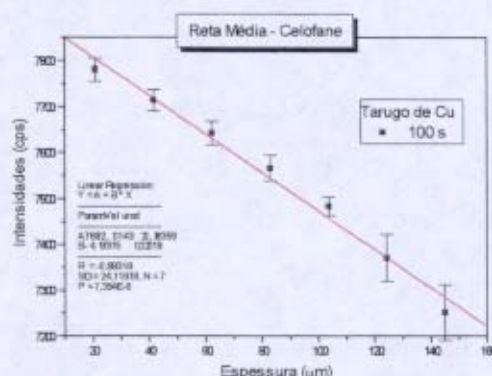


Figura 4.5. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de Celofane sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 6 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Apesar do aumento dos desvios padrão para as medidas, a reta média encontrada em todas as irradiações do filme de celofane possui um coeficiente de correlação de 0,99318. O aumento dos desvios padrão com o crescimento da espessura também é verificado.

O gráfico da figura 4.6 mostra os dados obtidos no tempo de irradiação de 10 s.

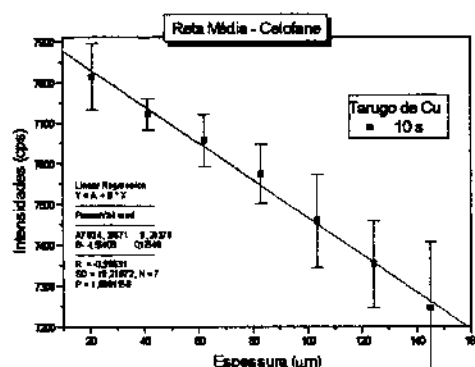


Figura 4.6. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com o filme de Celofane sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 6 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3) .

Apesar do coeficiente de correlação da reta ser adequado (0,99631), os desvios padrão encontrados em cada ponto foram altos, conforme revelam as barras em cada ponto. As medidas em cada espessura foram realizadas sequencialmente em diferentes tempos de irradiação, portanto as condições experimentais de análise foram as mesmas. Deste modo, o fato de haver maiores desvios no tempo de 10 s, em comparação com o tempo de 100 s, está relacionado com o fato de que o comportamento da radiação de fluorescência assume uma distribuição de Poisson. Esta distribuição mostra que os desvios padrão são dependentes do número total de contagens em um dado período de tempo. No nosso caso, as contagens estão sendo realizadas em segundos¹⁸ :

$$(\sigma_{cps})_{\text{relativo}} = 1/(N_{cps})^{1/2} \quad \text{Eq 4.1}$$

onde σ_{cps} = desvio padrão para distribuição de Poisson e N_{cps} = número de contagens por segundo. Assim, em um tempo maior de irradiação tem-se um número maior de contagens, conseqüentemente um desvio padrão das medidas menor do que em um tempo de irradiação menor.

Uma possível causa do aumento dos desvios também é a movimentação dos filmes ao sobrepormos um novo filme, pois como o celofane não apresenta aderência entre suas próprias folhas, como no caso do PTFE, pode ocorrer movimentações não reproduzindo as medidas.

4.2.1.3-Filme de PET

Alguns dados obtidos na irradiação do filme de PET, nos tempos de irradiação de 10 e 100 s, são mostrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o filme de PET (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 10 e 100s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K α Sobreposição-1 100 s	Intensidades Cu K α Sobreposição-2 100 s	Intensidades Cu K α Sobreposição-1 10 s	Intensidades Cu K α Sobreposição-2 10 s
0			7816,10	
2,9	7754,88	7816,25	7772,60	7913,80
5,8	7761,15	7733,58	7728,60	7753,00
8,7	7725,56	7714,37	7780,70	7698,00
11,6	7702,76	7699,72	7667,90	7713,10
14,5	7660,62	7657,21	7649,10	7668,30
17,4	7676,18	7600,30	7663,10	7635,90
20,3	7626,62	7589,29	7723,70	7630,50
23,2	7592,71	7578,88	7575,80	7579,10
26,1	7567,90	7545,63	7664,00	7522,50
29	7529,96	7558,57	7509,10	7547,10

Para o filme de PET, a atenuação da linha de emissão do cobre foi ainda menor comparada com as atenuações obtidas para os outros filmes. Esta, para ambos os tempos de irradiação, ficou em média cerca de 4% do valor inicial.

Este baixo valor de decréscimo pode ser atribuído ao fato de que o PET provoca baixa absorção dos raios-X emitidos da linha de emissão do cobre. Fato que ocorre semelhante ao celofane e em menor grau com o filme de PTFE. O gráfico da figura 4.7 revela a magnitude da atenuação no tempo de 100 s bem como os desvios encontrados em cada ponto.

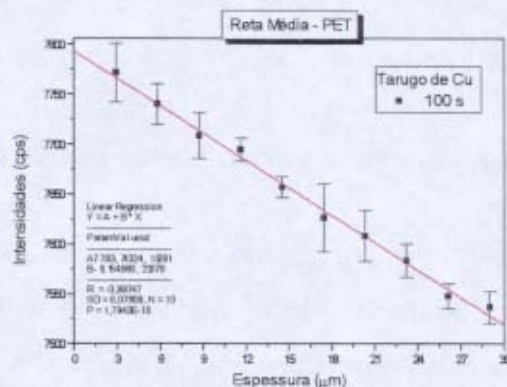


Figura 4.7. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 5 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Conforme pode ser visto no gráfico, os desvios são bastante altos e aleatórios revelando baixa repetibilidade entre as medidas. Não se observa um aumento dos desvios em virtude do aumento da espessura. Provavelmente o fato de o PET, e até mesmo o

celofane, possuem apenas elementos leves como carbono, oxigênio e hidrogênio, há a produção de um alto espalhamento dos raios-X ao interagirem com o feixe de radiação, provocando assim variações nas intensidades da linha de emissão do cobre. Outro fato que também está ocorrendo é a baixa adesão dos filmes entre si, provocando movimentações entre estes e portanto, causando flutuações nas medidas.

Apesar dos altos desvios, a reta média possui um adequado coeficiente de correlação, ou seja, cerca de 0,99747. O mesmo não ocorre com o tempo de irradiação de 10 s, conforme gráfico da figura 4.8.

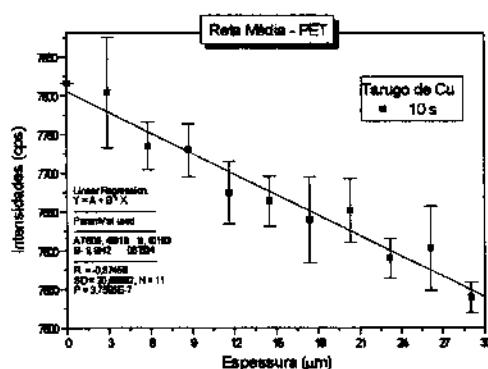


Figura 4.8. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 5 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Para o tempo de irradiação de 10 s, os desvios padrão são, no geral, ainda mais aleatórios e maiores. Deste modo, a afirmação de que tempos menores de irradiação provocam maiores desvios também cabe neste caso.

4.2.1.3.1-Estudo dos Tempos de Irradiação com Filme de PET

Baseando-se nos estudos realizados anteriormente viu-se que o filme polimérico PET apresentou altos desvios em suas medidas comparado aos outros filmes. Com o objetivo de avaliar melhor esses desvios irradiaram-se, com tarugo de cobre, os filmes PET nos tempos de 10, 100, 200 e 500 s. Os dados obtidos em cada irradiação são mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Intensidades obtidas, em contagens por segundo, para o filme de PET. Condições de irradiação tabela 3.3 - Tempos de irradiações de 10, 100, 200 e 500 s.

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Tempo de 10 s	Tempo de 100 s	Tempo de 200 s	Tempo de 500 s
	Cu K _α	Cu K _α	Cu K _α	Cu K _α
2,9	7913,80	7816,25	7808,15	7809,31
5,8	7753,00	7733,58	7794,94	7781,20
8,7	7698,00	7714,37	7745,22	7747,03
11,6	7713,10	7699,72	7725,42	7721,37
14,5	7668,30	7657,21	7701,19	7696,15
17,4	7635,90	7600,30	7639,48	7644,24
20,3	7630,50	7589,29	7623,17	7616,38
23,2	7579,10	7578,88	7592,92	7596,07

Os resultados obtidos, mostrados na tabela, revelam que, com tempos menores, existem altos desvios das medidas. Isto já era esperado, ou seja, tempos de irradiação menores possuem um número de contagens menor, conseqüentemente um maior desvio da medida. O gráfico da figura 4.9 mostra melhor essas conclusões.

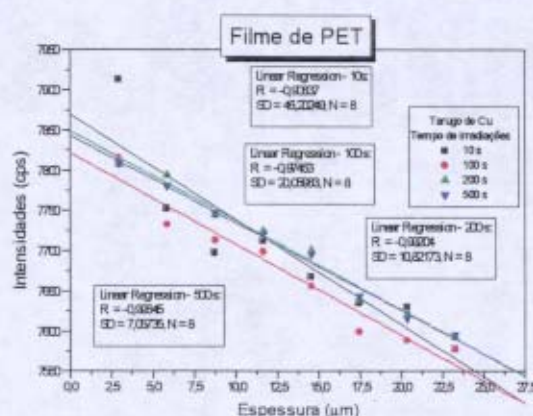


Figura 4.9. Gráfico mostrando as retas encontradas para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de PET, e tempos de 10, 100, 200 e 500 s (Condições de irradiação conforme tabela 3.3). R=coeficiente de correlação, SD=desvio padrão total para N=8, onde N=número de pontos.

O gráfico da figura 4.9 mostra nitidamente que, para tempo de 10 s, os pontos são bastante discordantes entre si. À medida que o tempo de irradiação aumenta, isso tende a diminuir e as correlações entre os pontos ficam mais adequadas, conforme verifica-se na tabela 4.5 abaixo.

Tabela 4.5. Valores de correlação dos pontos e desvios padrão para todos os tempos de irradiação do PET(Encontrados por regressão linear, programa Origin 3.5).

	Tempo - 10 s	Tempo - 100 s	Tempo - 200 s	Tempo - 500 s
Correlação dos pontos	0.90837	0.97453	0.99204	0.99645
Desvio padrão total	46.2024	20.0598	10.8217	7.05735

De acordo com os valores apresentados na tabela 4.5, vê-se que o tempo de 200 s pode ser usado sem grandes perdas de correlação dos pontos. O desvio de todo o conjunto de seus pontos por sua vez, está bem próximo do menor valor encontrado cujo tempo é de 500 s. Gráficamente suas retas até sobrepuaram-se. Deste modo, a utilização do tempo de 200 s é mais adequada aos nossos estudos.

4.2.1.4-Filme de PVC

A tabela 4.6 mostra alguns exemplos dos valores de intensidades de raios-X obtidos com o tarugo de Cu e filme de PVC.

Tabela 4.6. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PVC (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação 10 e 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K _α Medida-1 10 s	Intensidades Cu K _α Medida-2 10 s	Intensidades Cu K _α Medida-1 100 s	Intensidades Cu K _α Medida-2 100 s
0	7784,70		7991,13	
5,23	7110,70	7057,10	7260,99	7320,74
10,46	6513,4	6563,00	6588,92	6596,26
15,69	6027,50	5991,60	5946,89	5967,93
20,92	5502,10	5472,70	5442,24	5444,36
26,15	5014,90	5052,60	4936,40	4940,06
31,38	4557,50	4535,00	4415,72	4444,59
36,61	4175,70	4184,10	4082,53	4072,01
41,84	3721,30	3716,40	3704,66	3706,14
47,07	3356,10	3387,30	3317,23	3322,70
52,30	3112,40	3144,10	3006,67	3008,41

As intensidades obtidas com o filme de PVC mostradas na tabela 4.6, mostram que houve atenuação de 60% para o tempo de 10 s e para o tempo de 100 s, 62%. Neste caso, o tempo de 10 s propiciou ligeiro menor decréscimo de intensidade e também maiores desvios padrão, conforme pode ser visto na figura 4.10. O alto valor da atenuação, comparada aos outros filmes é atribuída ao fato de que o PVC absorve parte da radiação incidida em virtude do elemento Cl ser encontrado na cadeia polimérica.

Em virtude das intensidades de raios-X apresentarem-se em forma de curva, foi necessário logaritimizá-la a fim de obter uma reta em ambos os tempos de irradiação.

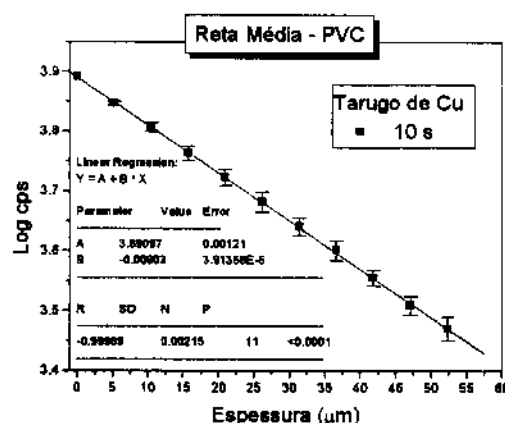


Figura 4.10. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 6 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Apesar dos desvios padrão encontrados, o tempo de 10 s demonstrou ser satisfatório. A reta média apresentou um coeficiente de correlação adequado (0,99989). Já para o tempo de 100 s, os desvios padrão foram quase desprezíveis, conforme visto na figura 4.11. A reta média para este tempo apresentou um coeficiente de correlação de 0,99992.

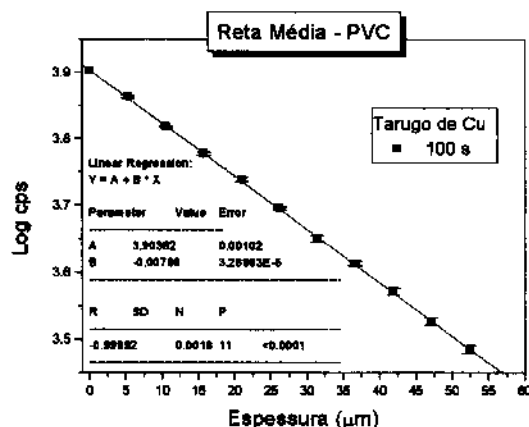


Figura 4.11. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Cu, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 6 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

O bom desempenho do filme de PVC pode ser atribuído também a alta aderência dos filmes entre si, contribuindo para a não movimentação destes no momento da irradiação.

4.2.1.5-Filme de PE

A tabela 4.7 revela os valores das intensidades de raios-X encontrados para o filme de PE no tempo de 100 s, com tarugo de cobre.

Tabela 4.7. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PE (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K _α Sobreposição-1	Intensidades Cu K _α Sobreposição-2	Intensidades Cu K _α Sobreposição-3	Intensidades Cu K _α Sobreposição-4
0	7773,64			
8,3	7765,63	7761,14	7744,13	7737,51
16,6	7717,01	7691,84	7715,78	7697,49
24,9	7675,29	7669,85	7662,30	7670,79
33,2	7627,19	7615,43	7630,79	7634,54
41,5	7607,37	7594,66	7592,36	7590,78
49,8	7581,78	7537,99	7547,42	7565,20
58,1	7544,20	7498,66	7515,70	7534,87
66,4	7520,80	7455,44	7446,16	7492,27
74,7	7442,52	7409,01	7440,12	7458,37

De acordo com os valores apresentados vê-se que a atenuação decorrente do aumento da espessura continua presente. Tal atenuação é cerca de 4,5 % do valor inicial, valor este que é baixo mas esperado por ser o PE um filme polimérico constituído de elementos de peso atômico baixo.

A figura 4.12 mostra os desvios encontrados nas medidas de intensidades de raios-X para o PE.

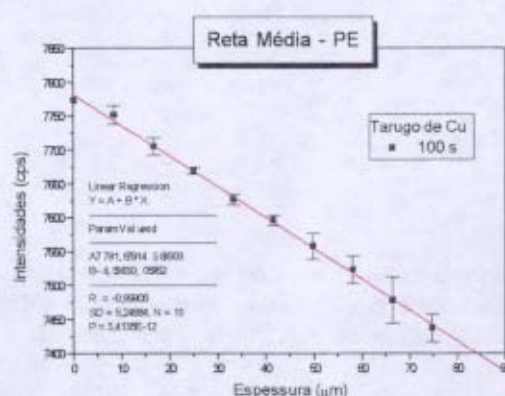


Figura 4.12. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de PE, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Os desvios encontrados nas medidas foram bastante baixos. Os maiores desvios estão principalmente nas últimas análises, o que pode ser explicado pelo fato de que ao sobrepor mais filmes estes podem movimentar os sobrepostos anteriormente. Entretanto a reta média encontrada possui um satisfatório valor de correlação de seus pontos, ou seja 0,99906, mostrando que, em geral, os dados são bastante adequados.

4.2.1.6-Filme de PP

Conforme descrito anteriormente os filmes de PP foram cedidos em 3 diferentes espessuras a saber: 30, 35 e 40 μm (medidos por SEM). As medidas foram realizadas apenas com o filme de 30 μm , já que o tarugo metálico quando sobreposto com os filmes de 35 e 40 μm não possibilita o encaixe adequado no porta-amostras do aparelho. Assim, os filmes de 35 e 40 μm foram usados somente para testar a equação que permitirá o cálculo da espessura dos filmes poliméricos de PP.

A tabela 4.8 mostra os valores obtidos com o filme de PP com o tarugo de cobre, e tempo de 100 s.

Tabela 4.8. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PP de 30 μm (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K α Sobreposição-1	Intensidades Cu K α Sobreposição-2	Intensidades Cu K α Sobreposição-3	Intensidades Cu K α Sobreposição-4
0	7765,52			
30	7675,94	7660,42	7531,62	7600,87
60	7552,81	7553,63	7571,57	7543,55
90	7496,26	7501,93	7495,41	7480,53
120	7437,07	7381,87	7378,78	7382,97
150	7299,50	7291,90	7282,91	7280,95
180	7186,55	7186,13	7158,85	7146,12

Os dados mostrados na tabela 4.8 possuem comportamento semelhante aos outros filmes. Houve decréscimo de intensidade de cerca de 8 % do valor inicial. Um valor também esperado de acordo com a composição do filme. A figura 4.13 mostra os desvios presentes na medida do filme.

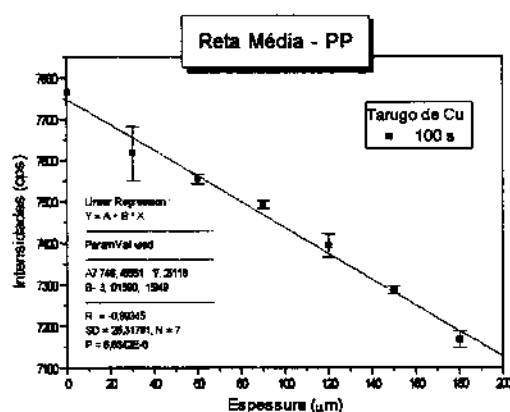


Figura 4.13. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de PP, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

O gráfico da figura 4.13 pode mostrar que os desvios são bastante pequenos, com exceção do primeiro ponto obtido com a primeira sobreposição. Possivelmente no momento de sobreposição o filme não tenha ficado bem ajustado ao tarugo pois estes são pouco aderentes entre si. Entretanto, o valor de correlação dos pontos médios foi adequado, ou seja 0,99345.

4.2.1.7-Avaliação dos Tempos de Irradiação no Tarugo de Cobre

As figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 mostram as retas médias para cada tempo de irradiação, nos filmes estudados.

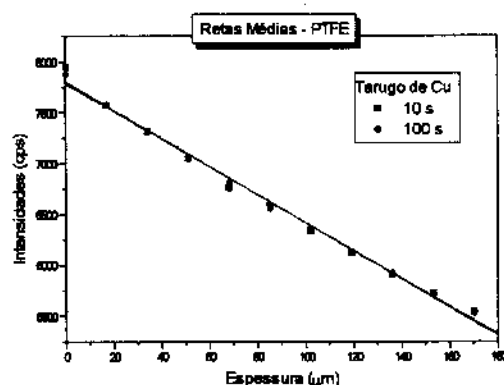


Figura 4.14. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s no tarugo de Cu com o filme de PTFE sobreposto para 5 replicatas das medidas, em ambos os tempos. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

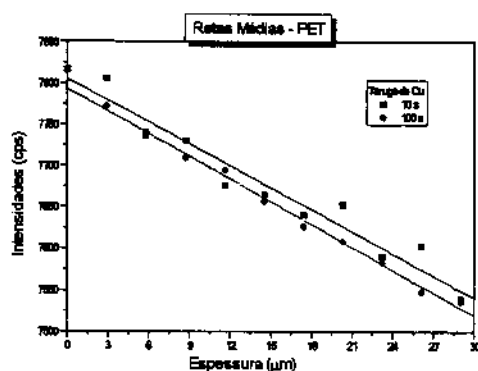


Figura 4.15. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s no tarugo de Cu com filme de PET sobreposto para 5 replicatas das medidas, em ambos os tempos. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

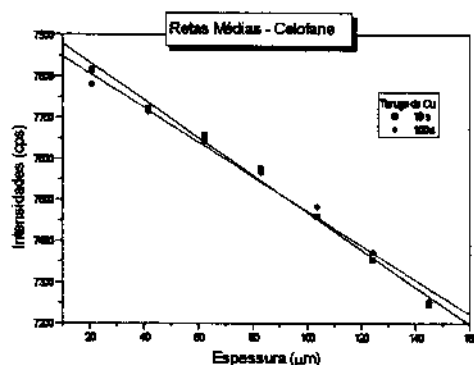


Figura 4.16. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s do tarugo de Cu com filme de Celofane sobreposto para 6 replicatas das medidas, em ambos os tempos. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

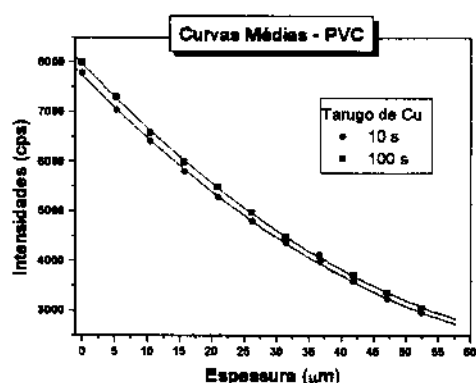


Figura 4.17. Curvas médias obtidas com tempos de irradiação de 10 e 100 s do tarugo de Cu com filme de PVC sobreposto para 6 replicatas das medidas, em ambos os tempos. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

Sabe-se que o aumento do tempo de irradiação favorece menores desvios nas medidas, conforme já foi discutido anteriormente. Entretanto, no caso do PTFE, as retas médias foram praticamente iguais, mostrando que a utilização de tempos menores que 100 s e maiores que 10 s é viável. Provavelmente isto ocorre em virtude do PTFE possuir em sua cadeia carbônica o elemento flúor que possui maior peso atômico em comparação com os outros constituintes e provocando portanto uma maior absorção da radiação até em tempos baixos de exposição.

Já no caso do Celofane e do PET, o fato destes possuírem elementos leves pode ter contribuído para o alto espalhamento de radiação provocando valores não lineares e aleatórios nas retas médias. Neste caso o tempo deverá ser maior ou igual a 100 s para ter-se uma boa reta média (ver item 4.2.1.3.1).

Para o PVC a utilização de um tempo intermediário entre 10 e 100 s é viável. As retas médias em ambos os tempos são bastantes concordantes em seus pontos.

4.2.2-Tarugo de Chumbo e os Filmes Poliméricos

O tarugo de chumbo foi confeccionado conforme item 3.4. Inicialmente a idéia era verificar a possibilidade de aumentar a sensibilidade da técnica com a utilização de outro metal de maior peso atômico, como o chumbo e o estanho. Conforme mostra figura 1.9, vê-se que para metais com alto peso atômico tem-se maior rendimento de fluorescência, conseqüentemente maior sensibilidade analítica e maior valor de intensidade de emissão.

De acordo com o procedimento descrito no item 3.7 estudaram-se os filmes e pode-se obter as intensidades de raios-X em função da espessura conforme condições da tabela 3.3.

4.2.2.1-Filme de PET

A tabela 4.9 mostra alguns dos valores de intensidades encontrados para os três tempos de irradiação.

Tabela 4.9. Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o filme de PET (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 10, 50 e 100s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 1 100 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 2 100 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 1 50 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 2 50 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 1 10 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 2 10 s
0	3556,43		3551,16		3547,60	
2,9	3554,10	3568,34	3562,02	3553,46	3527,00	3575,10
5,8	3566,82	3552,10	3545,68	3559,22	3537,80	3540,50
8,7	3532,85	3539,88	3545,94	3549,66	3525,70	3532,70
11,6	3548,91	3547,95	3542,90	3533,84	3571,60	3511,00
14,5	3537,53	3521,65	3541,94	3548,68	3514,30	3526,60
17,4	3531,36	3523,90	3549,08	3502,32	3536,80	3538,30
20,3	3515,83	3512,66	3521,50	3519,00	3508,40	3530,00
23,2	3522,05	3509,16	3532,36	3499,16	3536,30	3485,00
26,1	3499,15	3507,07	3496,68	3505,94	3461,70	3529,30
29	3512,06	3494,49	3494,96	3496,06	3510,30	3500,20

Conforme esperado, houve atenuação das intensidades de raios-X em função do aumento de espessura. Entretanto, esta diminuição foi em média ainda menor do que o obtido no tarugo de Cu. A média no tarugo de Cu foi de 4% enquanto que para o tarugo de Pb foi de 2% para todos os tempos de irradiação.

Os gráficos mostrados nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20 revelam as atenuações ocorridas nos tempos de 100, 50 e 10 s, respectivamente.

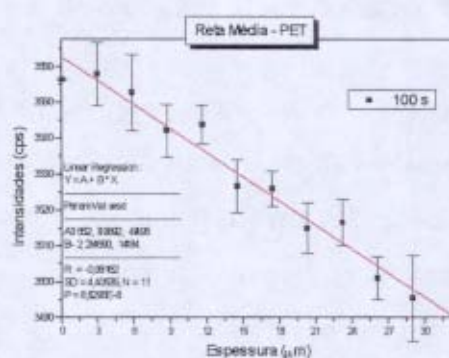


Figura 4.18. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Pb, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

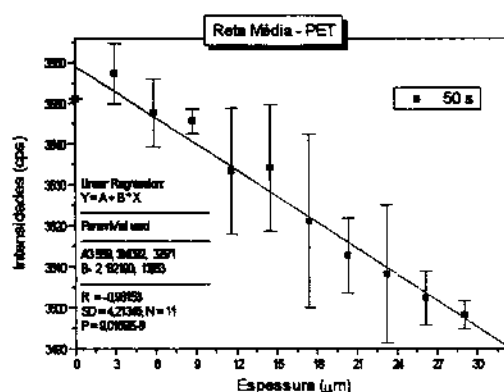


Figura 4.19. Reta média encontrada para todas as irradiações do tarugo de Pb, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 50 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

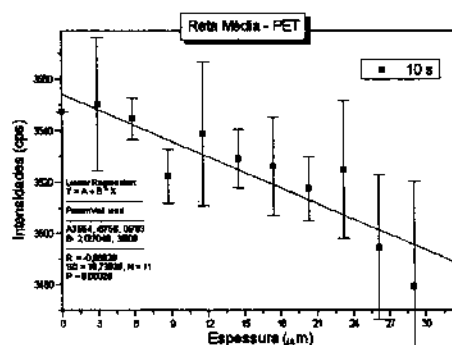


Figura 4.20. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PET sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

De maneira geral, os gráficos mostraram perfis parecidos, semelhante ao encontrado no tarugo de Cu. Ou seja, observam-se maiores desvios para tempos menores de irradiação. Em termos de correlação, as retas obtidas para o tempo de 100 e 50 foram semelhantes (0,96162 para 100 s e 0,96153 para 50 s). Já para o tempo de 10 s este foi bastante baixo (0,88628), mostrando que este tempo é inviável.

4.2.2.2-Filme de Celofane

Alguns dos dados obtidos com o filme de celofane são mostrados na tabela 4.10, com tempos de 100, 50 e 10 s de irradiação.

Tabela 4.10. Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o filme de Celofane (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 10, 50 e 100s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 1 100 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 2 100 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 1 50 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 2 50 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 1 10 s	Intensidades Pb L_{α} Sobrep. 2 10 s
0	3533,65		3523,68		3500,40	
20,7	3515,57	3507,96	3534,60	3519,76	3508,00	3505,60
41,4	3509,44	3485,87	3510,38	3499,72	3526,30	3498,90
62,1	3492,15	3490,80	3485,62	3498,40	3456,10	3475,90
82,8	3462,77	3464,14	3460,18	3462,32	3473,80	3445,20
103,5	3432,76	3452,57	3460,88	3452,54	3463,00	3458,00
124,2	3422,26	3430,37	3415,02	3420,34	3398,60	3461,60
144,9	3386,88	3395,72	3381,00	3387,70	3349,70	3397,20

A atenuação das intensidades de raios-X foi cerca de 5%, em média, nos vários tempos de irradiação. Neste caso também observa-se que a média do decréscimo foi um pouco inferior ao ocorrido com o tarugo de Cu. A explicação para o fato é a mesma dada anteriormente.

As retas médias encontradas para cada um dos tempos de irradiação são mostrados nos gráficos das figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

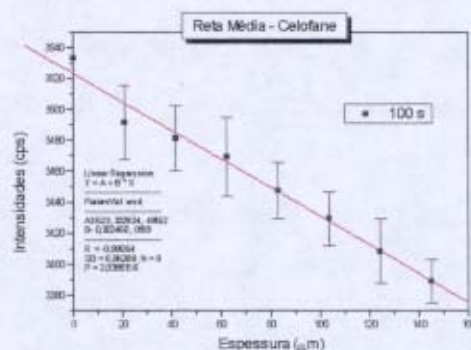


Figura 4.21. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de celofane sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

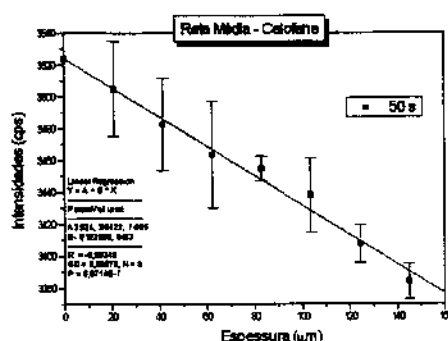


Figura 4.22. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de celofane sobreposto, com tempo de 50 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

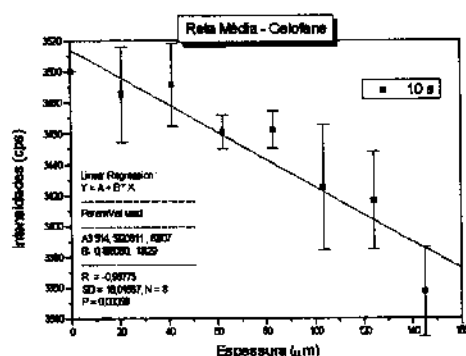


Figura 4.23. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de celofane sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

De acordo com os gráficos, vê-se que os maiores desvios continuam sendo para o tempo de 10 s. Percebe-se também a aleatoriedade e pouca repetibilidade dos dados obtidos.

Os coeficientes de correlação são semelhantes e adequados entre os tempos de 100 e 50 s de irradiação (0,99064 para 100 e 0,99346 para 50). Já para o tempo de 10 s este é um pouco baixo (0,93773).

4.2.2.3-Filme de PTFE

Alguns dos dados obtidos em todas as irradiações do filme de PTFE, com tempos de irradiação de 100, 50 e 10 s, são mostrados na tabela 4.11.

Tabela 4.11. Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o filme de PTFE (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 10, 50 e 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Pb $L_{\alpha\beta}$ Sobrep. 1 100 s	Intensidades Pb $L_{\alpha\beta}$ Sobrep. 2 100 s	Intensidades Pb $L_{\alpha\beta}$ Sobrep. 1 50 s	Intensidades Pb $L_{\alpha\beta}$ Sobrep. 2 50 s	Intensidades Pb $L_{\alpha\beta}$ Sobrep. 1 10 s	Intensidades Pb $L_{\alpha\beta}$ Sobrep. 2 10 s
0	3551,17		3539,44		3507,40	
17	3506,72	3508,77	3478,24	3512,76	3480,70	3498,50
34	3440,69	3430,40	3420,64	3417,88	3478,30	3457,40
51	3372,74	3357,90	3368,66	3343,40	3328,50	3327,60
68	3311,45	3295,71	3301,76	3289,66	3350,40	3290,80
85	3268,99	3232,63	3255,50	3229,14	3263,80	3225,90
102	3179,74	3158,34	3190,90	3169,06	3164,30	3122,20
119	3165,16	3087,36	3158,16	3095,70	3156,40	3065,80
136	3098,83	3046,75	3078,88	3033,34	3101,40	3047,10
153	3032,91	2984,38	3041,44	2975,74	3020,10	2970,10
170	2988,84	2935,10	2972,72	2933,80	2960,10	2893,70

Semelhantemente ao observado nos outros filmes, aqui também o decréscimo foi menor do que o ocorrido com o tarugo de Cu. Em média ficou em 15% de atenuação do valor inicial, enquanto que com o tarugo de cobre, ficou ao redor de 30%. As figuras 4.24, 4.25 e 4.26 mostram os gráficos encontrados para cada tempo de irradiação e as atenuações correspondentes.

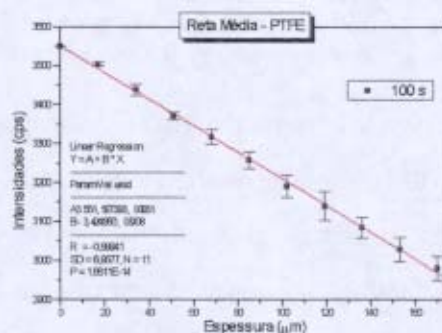


Figura 4.24. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PTFE sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

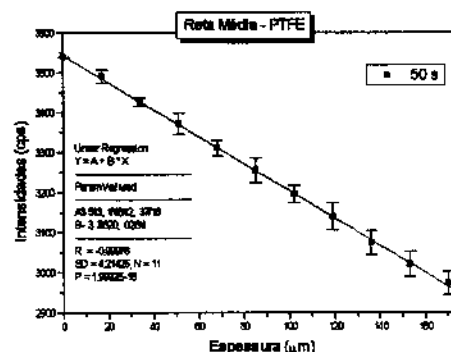


Figura 4.25. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PTFE sobreposto, com tempo de 50 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

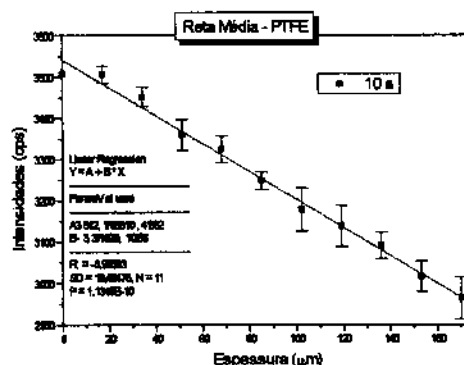


Figura 4.26. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PTFE sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Os gráficos apresentam desvios bastante baixos comparado aos outros filmes estudados. Mesmo para o tempo de 10 s os resultados foram bem reprodutíveis, apesar de possuírem os maiores desvios. Os coeficientes de correlação para todos os tempos foram adequados. Com tempos de 100 e 50 s, os valores foram bastante semelhantes, ou seja, 0,99941 em 100 e 0,99978 em 50s. Com tempo de 10 s o valor deste foi um pouco baixo (0,99583).

4.2.2.4-Filme de PVC

Alguns dos dados obtidos no filme de PVC são mostrados na tabela 4.12, para ambos os tempos de irradiação do tarugo.

Tabela 4.12. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PVC (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação 10 e 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-1 100 s	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-2 100 s	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-1 10 s	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-2 10 s
0	3535,83		3505,60	
5,23	3354,11	3373,07	3298,70	3264,30
10,46	3215,40	3197,58	3157,00	3133,70
15,69	3031,63	3055,39	2988,80	2990,00
20,92	2870,64	2927,63	2840,40	2825,70
26,15	2739,45	2778,72	2730,10	2700,50
31,38	2578,00	2662,56	2555,40	2545,50
36,61	2462,57	2531,19	2479,80	2446,60
41,84	2350,80	2424,86	2323,60	2346,90
47,07	2250,72	2305,75	2227,20	2181,40
52,30	2141,42	2208,24	2137,90	2065,70

A média de atenuação para ambos os tempos de irradiação foi de cerca de 40%, ou seja, também inferior ao encontrado com o tarugo de cobre, o qual teve o valor de 62%. Apesar desta atenuação menor, o perfil dos dados foi bastante semelhante ao encontrado para o tarugo de cobre. Isto é melhor evidenciado através dos gráficos mostrados nas figuras 4.27 e 4.28. Os valores de intensidades foram logaritmizados a fim de se obter uma reta.

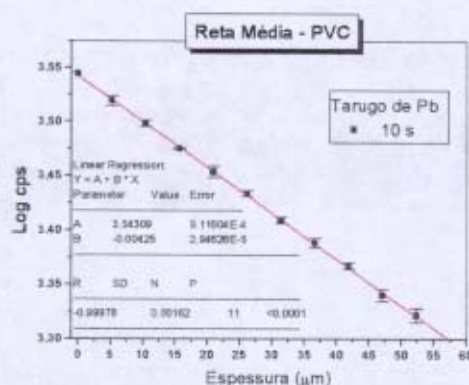


Figura 4.27. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 10 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

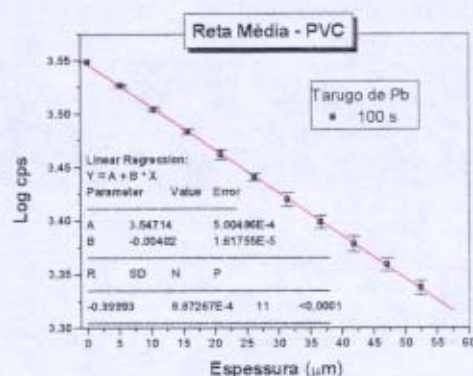


Figura 4.28. Reta média encontrada para todas as irradiações com tarugo de Pb, realizadas com filme de PVC sobreposto, com tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Semelhante ao encontrado com o tarugo de cobre, os desvios padrão com o tarugo de Pb também foram baixos em toda a extensão das medidas. A reta média em ambos os tempos apresentaram coeficientes de correlação bastante satisfatórios, 0,99978 para 10 s e 0,99993 para 100 s.

4.2.2.5-Filme de PE

A tabela 4.13 mostra os dados obtidos na irradiação do tarugo de chumbo com o filme de PE.

Tabela 4.13. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PE (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-1	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-2	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-3	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-4
0	3439,30			
8,3	3422,91	3421,30	3406,68	3425,27
16,6	3410,89	3403,72	3403,61	3416,17
24,9	3402,25	3406,15	3404,02	3402,81
33,2	3400,15	3381,81	3395,51	3392,43
41,5	3372,41	3390,90	3371,75	3389,92
49,8	3365,26	3382,74	3327,36	3359,34
58,1	3361,48	3360,89	3351,87	3347,58
66,4	3353,78	3357,77	3359,72	3350,65

Os valores da tabela 4.13 revelam que houve uma atenuação média de 2,5% do valor inicial. Este valor, apesar de baixo, é esperado em virtude da constituição química do PE, mesmo porque este valor está próximo do valor encontrado para o tarugo de cobre (4,5%). A figura 4.29 mostra os desvios encontrados nas medidas.

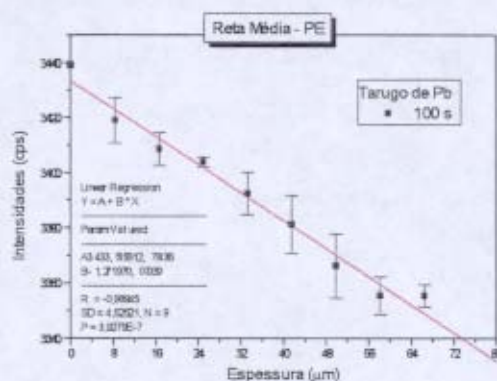


Figura 4.29. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de PE, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

O coeficiente de correlação para a reta média foi de 0,98945, um valor baixo comparado ao encontrado no tarugo de cobre (0,99906). Os desvios mostrados na reta também foram relativamente altos.

Tais resultados reforçam a idéia de que, para filmes constituídos de apenas carbono e hidrogênio, tarugos constituídos de metal com alto número atômico inviável, ou seja, para obtenção de medidas com baixos desvios, a utilização de um tarugo de cobre, por exemplo, é mais satisfatório.

4.2.2.6-Filme de PP

A tabela 4.14 abaixo mostra os valores encontrados na irradiação do tarugo de chumbo com os filmes de PP de 30 μm de espessura.

Tabela 4.14. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PP de 30 μm (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-1	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-2	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-3	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-4
0	3448,02			
30	3414,24	3404,87	3431,98	3427,36
60	3411,60	3400,50	3392,06	3398,10
90	3390,57	3409,83	3355,90	3383,57
120	3371,99	3358,05	3355,24	3370,87
150	3357,14	3337,06	3334,63	3352,62
180	3316,12	3311,83	3272,99	3327,60

De acordo com a tabela 4.14 houve um decréscimo da intensidade de 3,8% do valor inicial. Um valor baixo, mas esperado devido à constituição química do PP, assim como o PE. A figura 4.30 abaixo mostra os desvios encontrados nas medidas.

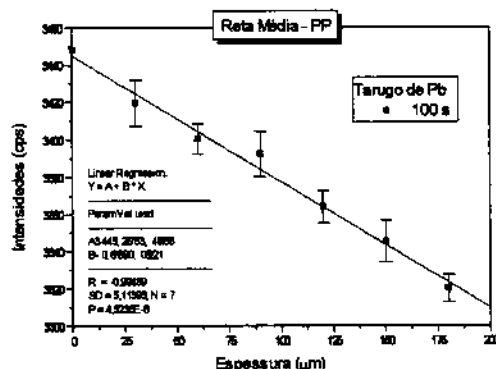


Figura 4.30. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de PP, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Observando o gráfico vê-se que os desvios são um pouco altos comparados aos obtidos com o tarugo de cobre. O coeficiente de correlação para a reta média apresentou o valor de 0,99439, sendo este semelhante ao encontrado para o tarugo de cobre (0,99345).

4.2.2.7-Avaliação dos Tempos de Irradiação para o Tarugo de Chumbo

Com a finalidade de averiguar qual o melhor tempo de irradiação dos filmes, plotou-se os seguintes gráficos, mostrados nas figuras 4.31, 4.32, 4.33 e 4.34.

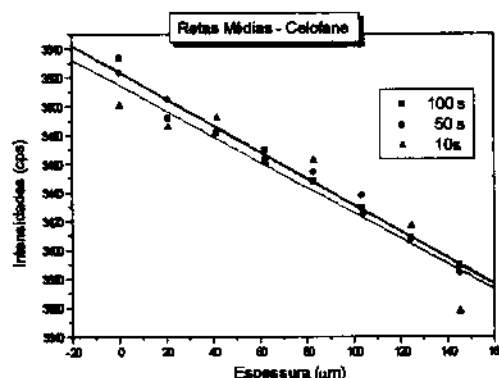


Figura 4.31. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 100, 50 e 10 s (para 4 replicatas da medida), usando tarugo de Pb, e filme de Celofane sobreposto. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

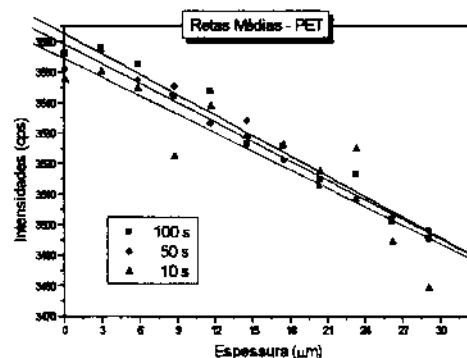


Figura 4.32. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 100, 50 e 10 s (para 4 replicatas da medida), usando tarugo de Pb, e filme de PET sobreposto. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

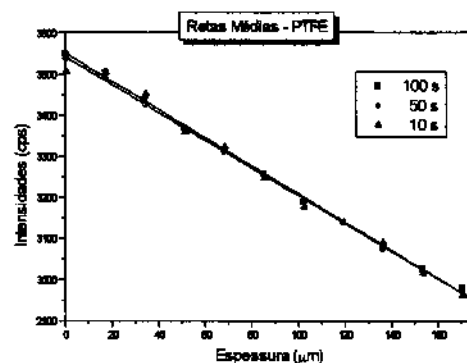


Figura 4.33. Retas médias obtidas com tempos de irradiação de 100, 50 e 10 s (para 4 replicatas da medida), usando tarugo de Pb, e filme de PTFE sobreposto. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

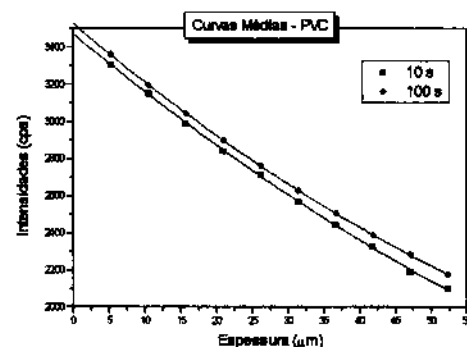


Figura 4.34. Curvas médias obtidas com tempos de irradiação de 100 e 10 s (para 4 replicatas da medida), usando tarugo de Pb, e filme de PVC sobreposto. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

No caso do celofane, a utilização de tempos menores que 100 e maiores que 50 s é viável. Para o PTFE, tempos de até 10 s poderá ser utilizado sem grandes perdas na

repetibilidade das medidas. Já para o PET, tempos menores que 100 s não serão viáveis, talvez tempos um pouco maiores devam ser utilizados. Para o PVC a utilização do tempo de 10 s poderá ser viável, visto que este apresentou um ótimo coeficiente de correlação dos dados.

4.2.3-Avaliação dos Tarugos de Cobre e de Chumbo

De maneira geral, os tarugos de cobre e chumbo apresentaram nas várias medidas realizadas, comportamentos bastante semelhantes entre si, apesar dos valores de atenuação usando o tarugo de chumbo serem menores em todas as medidas dos filmes. O gráfico da figura 4.35 mostra os comportamentos encontrados para os dois tarugos estudados.

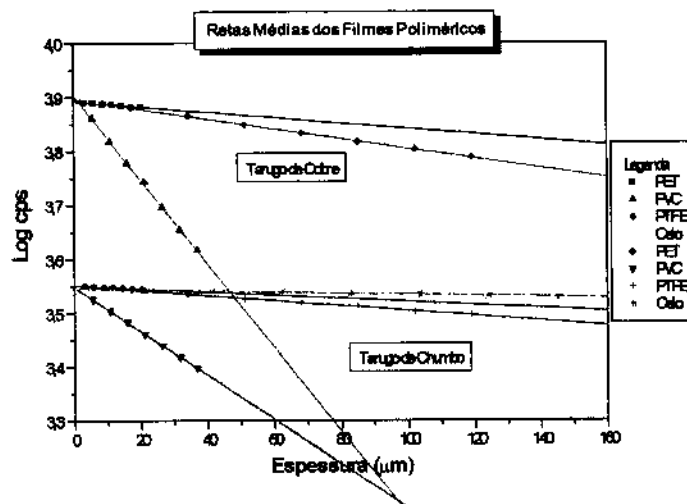


Figura 4.35. Gráfico mostrando as sensibilidades alcançadas usando os tarugos avaliados, na técnica de medida de espessura.

Conforme observa-se na figura 4.35, as retas médias obtidas com o tarugo de cobre possuem maiores inclinações, conferindo maiores sensibilidades à técnica de medida.

O gráfico também nos permite concluir que cada filme polimérico apresenta um tipo de comportamento quando se avalia a intensidade da radiação emitida com a variação da espessura, ou seja, há dependência da natureza e características do filme trabalhado. Percebe-se que dentre os filmes estudados aqueles com elementos de maior peso atômico médio produzem maior inclinação na reta média e baixo espalhamento da radiação em

consequência da absorção realizada por este elemento. A consequência principal deste efeito é a geração de equações distintas de calibração.

4.2.4-Tarugo de Estanho

O tarugo de estanho utilizado nas irradiações foi aquele confeccionado no laboratório, conforme descrito no item 3.4. O propósito de se testar outros tarugos foi basicamente verificar a possibilidade de se aumentar a sensibilidade da técnica, ou seja, sendo o estanho um elemento com Z alto ($Z=50$), verifica-se um alto rendimento de fluorescência quando este é irradiado e conseqüentemente maior sensibilidade analítica e maior valor de intensidade de emissão. Ocorre também que a camada K do átomo continuaria sendo excitada, conforme mostrado na figura 1.9 no início deste trabalho.

Deste modo, de acordo com as condições de irradiação mostradas na tabela 3.3, pode-se obter as intensidades de raios-X, com o tarugo de estanho, em função do número de folhas de cada filme irradiado.

4.2.4.1-Filme de PTFE

A tabela 4.15 mostra os resultados obtidos na irradiação do filme de PTFE, com o tarugo de estanho, e tempo de 100 s de irradiação.

Tabela 4.15. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PTFE (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Sn K_{α} Medida-1	Intensidades Sn K_{α} Medida-2	Intensidades Sn K_{α} Medida-3	Intensidades Sn K_{α} Medida-4
0	5262,98			
17	5307,09	5284,05	5295,77	5268,33
34	5309,64	5297,75	5285,33	5265,30
51	5292,76	5292,86	5272,41	5256,62
68	5260,71	5274,42	5274,94	5240,68
85	5269,47	5263,64	5245,09	5225,98
102	5238,82	5254,95	5222,59	5196,67
119	5241,44	5236,57	5188,68	5196,01
136	5224,18	5205,41	5171,14	5188,50

Vê-se claramente a atenuação da intensidade de raios-X para a linha de emissão K_{α} do elemento estanho. Entretanto percebe-se que esta atenuação é deveras pequena, ou seja, de 5262,98 cps para nenhum filme sobreposto a 5224,18 cps para 8 filmes sobrepostos.

A atenuação da intensidade de raios-X observada para o tarugo de estanho, com filme de PTFE, é cerca de 1,5 % em média, do valor inicial da intensidade. Este valor é praticamente desprezível visto que este poderia ser considerado até como uma flutuação de intensidades.

Ao comparar-se esta atenuação com as obtidas com os tarugos de cobre (30 % de atenuação) e de chumbo (15% de atenuação), no filme de PTFE, vê-se que realmente esta é muito pequena. Possivelmente o que está ocorrendo é que o estanho possui um alto valor de rendimento de fluorescência (acima de 80 %, conforme figura 1.9) e portanto a intensidade da linha de emissão é pouco atenuada com a sobreposição dos filmes poliméricos, ou seja, a barreira formada pelos filmes poliméricos não afetam efetivamente a intensidade dos raios-X.

A figura 4.36 mostra a atenuação observada, bem como os desvios encontrados na medida.

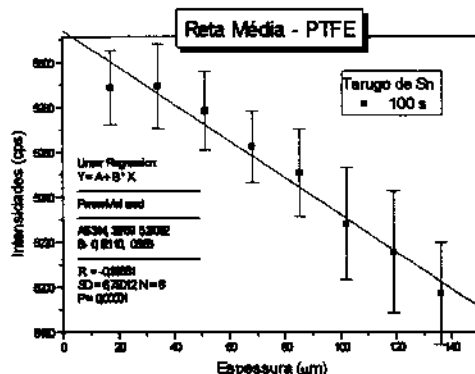


Figura 4.36. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com o tarugo de Sn, realizadas com filme de PTFE, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Observa-se na figura 4.36 que as intensidades são pouco reprodutíveis em virtude dos altos valores de desvios ocorridos em cada medida de espessura. Os desvios por sua vez, representados pelas barras, possuem dimensões semelhantes entre si durante todo o percurso dos dados. O coeficiente de correlação da reta média é um pouco baixo, ou seja 0,98351, menor que o encontrado com o tarugo de cobre (0,99788) e com tarugo de

chumbo (0,99941). Apesar da semelhança dos valores de correlação, o tarugo de estanho é certamente inviável como anteparo metálico no método de medida proposto, devido à baixa atenuação ocorrida com a variação da espessura.

4.2.4.2-Filme de PET

A tabela 4.16 mostra os dados obtidos com filme de PET e tempo de 100 s.

Tabela 4.16. Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o filme de PET (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-1	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-2	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-3	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-4
0	5270,45			
2,9	5290,70	5256,57	5266,58	5291,91
5,8	5286,73	5257,67	5274,99	5272,23
8,7	5202,47	5242,43	5271,16	5289,06
11,6	5255,07	5289,51	5270,57	5281,07
14,5	5268,73	5269,02	5269,52	5263,85
17,4	5274,86	5243,89	5261,87	5270,37
20,3	5240,97	5262,81	5259,54	5275,57
23,2	5246,20	5255,21	5273,05	5233,29

De acordo com os dados apresentados na tabela 4.16, vê-se que houve diminuição da intensidade de raios-X, entretanto esta foi também muito baixa. De um valor inicial de 5270,45 cps para nenhum filme sobreposto no tarugo, chega-se ao valor de 5246,20 cps para 8 filmes sobreposto, ou seja, uma atenuação cerca de 0,8%. Aqui também tal atenuação poderia ser até considerada como uma flutuação da medida e não como um decréscimo resultante da barreira formada pelo filme polimérico. Isto é melhor verificado quando comparamos com os valores obtidos, para o filme de PET, com tarugo de cobre (4 %) e chumbo (2%), que apesar de serem baixos comparados aos outros filmes, são dados mais satisfatórios.

Os dados da tabela 4.16 foram colocados no gráfico e o resultado é mostrado na figura 4.37.

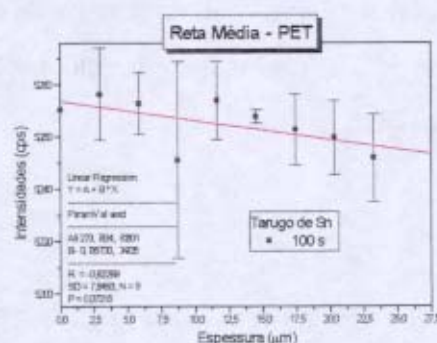


Figura 4.37. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Sn, realizadas com filme de PET, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Em geral, as medidas possuem altos desvios e estes não variam acentuadamente. Aqui também o valor de correlação dos pontos médios foi muito baixo, cerca de 0,62289 e bastante inferior ao encontrado no tarugo de cobre (0,99747) e tarugo de chumbo (0,96162). Portanto o uso do estanho não é recomendado na medida de espessura do filme de PET.

4.2.4.3-Filme de Celofane

A tabela 4.17 possui os resultados encontrados para o filme de Celofane nas 4 medidas realizadas com tarugo de estanho, e tempo de 100 s.

Tabela 4.17. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de Celofane (Condições de irradiação, tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 100 s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-1	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-2	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-3	Intensidades Sn K_{α} Sobreposição-4
0	5120,39			
20,7	5177,98	5216,87	5118,86	5051,31
41,4	5184,61	5212,52	5070,80	5080,73
62,1	5190,26	5213,35	5144,12	5128,95
82,8	5176,06	5204,74	5095,58	5061,34
103,5	5168,75	5149,23	5069,25	5108,29
124,2	5108,10	5119,11	4942,41	5058,54

Os resultados da tabela 4.17 mostram comportamento semelhante ao encontrado para os filmes descritos anteriormente, ou seja, houve atenuação da intensidade de raios-X da linha de emissão K_{α} do elemento estanho. A atenuação, em média foi de 1% do valor inicial, o que mostra que este valor também é desprezível. Comparando-se com os valores encontrados para o tarugo de cobre - 8% e chumbo - 5% , conclui-se a mesma idéia.

A figura 4.38 revela os desvios dos dados da tabela 4.17 e mostra o perfil de diminuição da intensidade de raios-X.

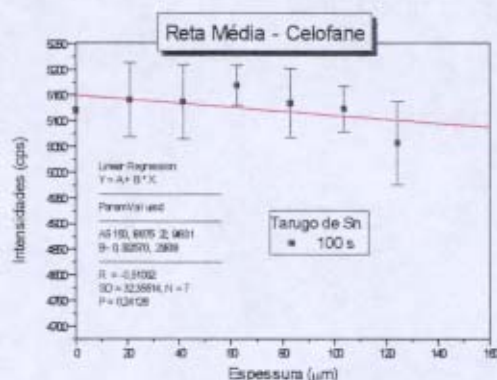


Figura 4.38. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Sn, realizadas no filme de Celofane, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados para 4 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

A figura 4.38 revela que os dados são bastante irreprodutíveis em virtude dos altos desvios presentes em cada medida de espessura. O valor de correlação da reta média é bastante baixa, cerca de 0,51092. Com o tarugo de cobre, o valor foi de 0,99318 e com chumbo, o valor foi de 0,99064. Deste modo, o tarugo de estanho definitivamente não deve ser usado na medida de espessura do filme de celofane.

4.2.4.4-Filme de PVC

Os dados obtidos para o filme de PVC, irradiados com tarugo de estanho, e tempo de 100 s, são mostrados na tabela 4.18.

Tabela 4.18. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PVC (Condições de irradiação conforme tabela 3.3 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Sn K _α Sobreposição-1	Intensidades Sn K _α Sobreposição-2	Intensidades Sn K _α Sobreposição-3	Intensidades Sn K _α Sobreposição-4
0	5291,34			
5,23	5256,21	5289,36	5277,49	5284,70
10,46	5255,11	5289,37	5256,22	5264,02
15,69	5224,13	5263,61	5231,82	5226,67
20,92	5217,90	5219,78	5186,28	5212,93
26,15	5192,23	5179,93	5174,31	5187,18
31,38	5181,61	5164,94	5153,62	5172,67
36,61	5152,66	5133,81	5153,13	5147,26
41,84	5147,50	5110,90	5120,51	5119,20

Observando-se os dados, vê-se que estes apresentam uma atenuação de cerca de 4,5% do valor inicial de intensidade de raios-X, ou seja, um valor bastante inferior ao encontrado para o cobre (62%) e chumbo (40%).

A figura 4.39 mostra o comportamento das medidas e os respectivos desvios encontrados para a medida de espessura do PVC.

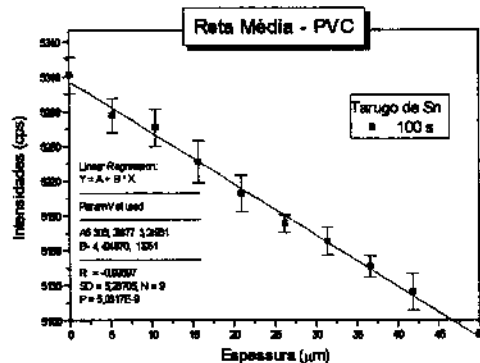


Figura 4.39. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Sn, realizadas com filme de PVC, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.3).

Através da reta média, pode-se ver que os desvios em cada medida em geral, são bem inferiores aos encontrados para os outros filmes poliméricos e também possuem magnitudes semelhantes ao longo da reta. Entretanto, quando comparam-se estes desvios com os obtidos com os tarugos de cobre e chumbo, este torna-se bastante alto. A correlação dos pontos médios é de 0,99697 e, apesar da correlação dos pontos ser quase semelhante à encontrada para o cobre (0,99992) e chumbo (0,99982), a baixa atenuação com o aumento da espessura, classifica o elemento estanho como inviável para anteparo metálico neste método.

4.2.4.5-Testes com o Tarugo de Estanho

Com o objetivo de estudar a baixa sensibilidade apresentada com os vários filmes, realizaram-se alguns testes com o tarugo de estanho. Alguns trabalhos foram consultados^{19,20} e destes nenhum fez alguma referência ao efeito observado (baixa sensibilidade e repetibilidade) em medidas de espessura de filmes poliméricos.

Em função disto, realizou-se o procedimento descrito no item 3.12. As intensidades de raios-X obtidas para cada posição do giro do tarugo, estão listadas na tabela 4.19.

Tabela 4.19. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para a análise do tarugo de estanho (Condições de irradiação, tabela 3.3).

Posição do giro	Intensidades Sn K α
1	5380.99
2	5397.27
3	5373.77
4	5408.61
5	5394.75
6	5387.97
7	5393.03
8	5363.38

Pretendeu-se com esta análise verificar possíveis núcleos de concentração de estanho ou impurezas ao longo do tarugo ou pequenas bolhas formadas durante a fundição do metal. Entretanto, as intensidades de raios-X mostradas na tabela 4.19 apresentam um desvio padrão de 14,33 e uma média 5387,47 cps. O desvio padrão observado não pode ser categoricamente atribuído a possíveis bolhas no interior do tarugo, pois o desvio padrão observado para o tarugo de cobre (o qual é puro e sem defeitos, pois é um acessório do aparelho) foi de 12,23.

Considerando que o PVC possui o elemento Cl que provoca maior absorção de raios-X, não podemos atribuir como causa principal das baixas atenuações, com o tarugo de estanho, os espalhamentos de radiação provocados pelos filmes poliméricos compostos de elementos leves (C, O, N e H), pois o PVC também apresentou baixa atenuação das intensidades de raios-X

Assim, o que provavelmente tenha ocorrido para o efeito observado é a somatória de alguns parâmetros como erro de operação na sobreposição dos filmes sobre o tarugo, presença ainda que pequena de minúsculas bolhas irregularmente distribuído no interior do tarugo, espalhamento de radiação, e principalmente o alto valor de rendimento de fluorescência (80%) observado para tarugo de estanho, aliada a uma alta intensidade de emissão.

4.2.5-Tarugo de Cobre (acessório do aparelho) e o Filme Metálico

Como filme metálico foi utilizado o papel alumínio comercial devido a disponibilidade de amostras e a espessura de 6,42 μm foi o valor encontrado, por meio do SEM, para apenas um filme de alumínio.

A tabela 4.20 mostra os dados referentes ao filme de alumínio sobrepostos ao tarugo de cobre.

Tabela 4.20. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de alumínio (Condições de irradiação conforme tabela 3.5 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-1	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-2	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-3	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-4
0	8343,15			
6,42	6160,77	6138,05	6153,07	6141,36
12,84	4562,48	4555,72	4541,61	4544,95
19,26	3359,53	3350,30	3348,40	3345,74
25,68	2471,38	2469,16	2461,25	2452,83
32,10	1819,69	1813,75	1811,27	1811,12
38,52	1338,81	1338,67	1345,03	1332,12
44,94	989,930	983,46	1001,64	978,85
51,36	726,68	729,36	727,73	721,25
57,78	540,79	539,90	536,35	531,52

De acordo com a tabela 4.20, verifica-se que os dados apresentaram comportamento semelhante ao observado para os filmes poliméricos, ou seja, ocorre uma acentuada atenuação da linha de emissão K_{α} do cobre. De um valor inicial de 8343,15 cps para cobre puro, chega-se a 540,79 cps para 9 filmes sobrepostos, ou seja, um decaimento de 93,5%. É um valor de atenuação bastante alto que pode ser explicado pelo fato de que o alumínio presente no filme em alta concentração absorve mais radiação pois é um elemento com número atômico considerável (sendo o espalhamento da radiação neste caso, não tão significativo como ocorre com os elementos mais leves que compõem os filmes poliméricos). A figura 4.40 abaixo mostra o perfil da diminuição encontrado neste filme.

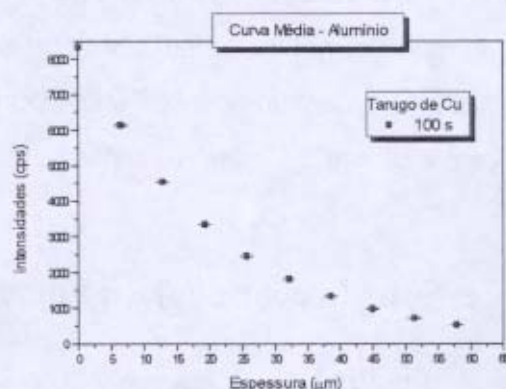


Figura 4.40. Gráfico mostrando a curva média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.5).

Conforme vê-se na figura 4.40, os desvios encontrados são desprezíveis mostrando que as medidas são extremamente repetíveis. Mesmo nas últimas sobreposições onde a movimentação do filme é mais freqüente, os desvios continuam sendo muito pequenos.

A figura 4.40 também mostra que o comportamento dos dados é de uma curva. Como o interesse é ter uma reta, calculou-se o logaritmo para todas as medidas encontradas. O gráfico da figura 4.41 mostra o logaritmo das intensidades em função da espessura.

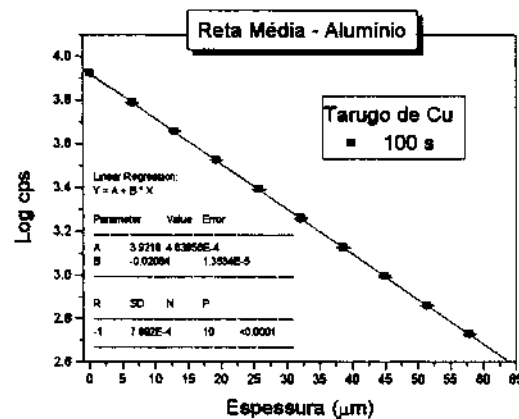


Figura 4.41. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Cu, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.5).

A reta obtida mostrou que há uma total correlação entre as medidas pois o valor de coeficiente de correlação desta, foi 1. Isto demonstra que a técnica proposta é bastante viável para filmes metálicos.

4.2.6-Tarugo de Chumbo com o Filme Metálico

O filme de alumínio também foi testado com o tarugo de chumbo. Os dados obtidos nesta medida estão relatados na tabela 4.21 abaixo.

Tabela 4.21. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de alumínio (Condições de irradiação conforme tabela 3.5 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-1	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-2	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-3	Intensidades Pb L_{α} Sobreposição-4
0	4067,76			
6,42	3566,96	3565,10	3555,48	3581,73
12,84	3113,14	3114,69	3124,17	3128,64
19,26	2720,74	2733,81	2722,51	2730,81
25,68	2398,85	2389,52	2375,98	2384,94
32,10	2081,07	2081,50	2084,06	2085,27
38,52	1826,09	1833,87	1827,99	1824,28
44,94	1603,89	1611,25	1595,54	1603,56
51,36	1403,15	1393,20	1403,80	1399,92
57,78	1229,13	1227,48	1222,56	1215,61

Semelhante ao observado com o tarugo de cobre, houve também uma expressiva atenuação da linha de emissão L_{α} do elemento chumbo. De 4067,76 cps medido para o chumbo puro, chegou-se ao valor de 1229,13 cps, ou seja, um decaimento de 70%. Aqui também o fato do alumínio absorver radiação contribuiu para a alta atenuação. A figura 4.42 mostra os desvios apresentados nas medidas.

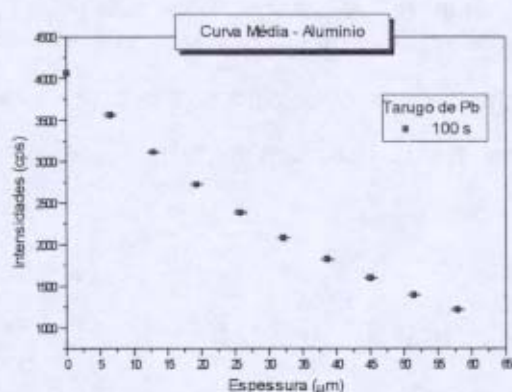


Figura 4.42. Gráfico mostrando a curva média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.5).

Observando o gráfico vemos que os desvios apresentados são desprezíveis, demonstrando que as medidas são bastante reprodutíveis. Semelhantemente ao realizado com o tarugo de cobre, calculou-se o logaritmo para as intensidades obtidas. O gráfico da figura 4.43 mostra os valores encontrados e também o coeficiente de correlação da reta.

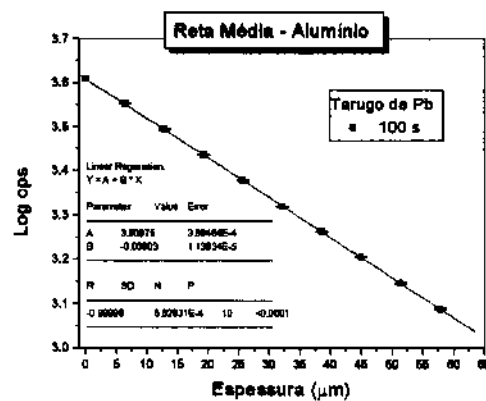


Figura 4.43. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Pb, realizadas com filme de alumínio, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 4 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.5).

Conforme observa-se na figura 4.43, a reta mostra uma alta correlação entre as medidas pois o valor de 0,99999 para o coeficiente de correlação é bastante satisfatório. Assim, baseado nos dados encontrados, tanto para o chumbo como para o cobre, pode-se dizer que a técnica é muito promissora para medidas de filmes metálicos.

4.2.7-Estudo do Comportamento do Filme de Alumínio nos Tarugos de Cobre e de Chumbo

A figura 4.44 mostra os comportamentos do filme de alumínio usando os tarugos de cobre e chumbo.

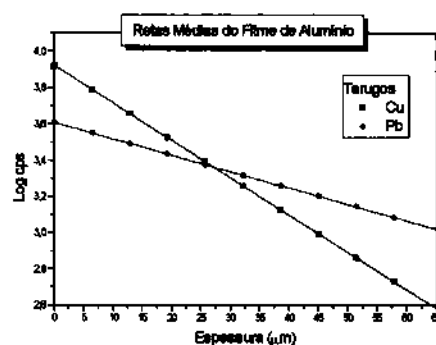


Figura 4.44. Gráfico mostrando as sensibilidades do método para filme de alumínio, usando tarugos de cobre e chumbo.

De acordo com o apresentado na figura 4.44, o tarugo de cobre proporciona uma maior sensibilidade para a técnica. Isto acontece pois o cobre é um elemento com número atômico menor que o chumbo e portanto com menor rendimento de fluorescência, sendo

sua emissão de energia facilmente barrada pelo filme de alumínio. Entretanto, o uso do tarugo de chumbo também proporciona adequados resultados.

Outro fato observado nas medidas de intensidades dos filmes de alumínio, e que é concordante com o discutido na introdução deste trabalho, é o efeito da espessura infinita nas medidas dos filmes de alumínio. Observando-se os dados nota-se que apenas um filme de alumínio já está acima do valor de espessura infinita. A tabela 4.22 a seguir mostra os valores de intensidade da linha de emissão K_{α} do Al para ambos os tarugos, obtidas nas mesmas condições.

Tabela 4.22. Valores de intensidades da linha de emissão do Al para os tarugos de cobre e chumbo.

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Al K_{α} Tarugo de Cu	Intensidades Al K_{α} Tarugo de Pb
6,42	1,58	4,80
12,84	1,64	5,29
19,26	1,83	5,88
25,68	1,40	6,22
32,10	1,64	5,86
38,52	1,95	5,75
44,94	1,81	5,56
51,36	1,80	5,91
57,78	1,54	6,12

A tabela 4.22 mostra nitidamente que não há uma expressiva mudança das intensidades de emissão do Al do filme para ambos os tarugos. Isto quer dizer que apenas um filme de Al encontra-se acima da sua espessura infinita.

4.2.8-Novo Tarugo de Cobre (Fabricado)

4.2.8.1-Filme de PP

A tabela 4.23 abaixo relata os dados obtidos com o novo tarugo de cobre, utilizando-se o filme de PP. Deu-se preferência a este filme, para o teste do novo tarugo de cobre, em virtude deste estar disponível em diferentes espessuras. O filme utilizado na sobreposição foi o de 22,3 μm , o qual foi fornecido posteriormente pela empresa 3M.

Tabela 4.23. Intensidades obtidas em contagens por segundo (cps) para o filme de PP (Condições de irradiação conforme tabela 3.4 - Tempo de irradiação de 100s).

Espessura dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-1	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-2	Intensidades Cu K_{α} Sobreposição-3
0	7645,79		
22,3	7562,33	7561,93	7566,59
44,3	7448,62	7469,94	7485,00
66,9	7358,28	7373,98	7408,93
89,2	7283,91	7256,88	7290,40
111,5	7179,23	7171,74	7169,02
133,8	7073,49	7101,87	7105,53
156,1	7022,51	6984,97	7011,56
178,4	6897,22	6877,02	6920,78
200,7	6808,13	6812,91	6796,76

Através dos dados da tabela 4.23, vê-se que houve uma diminuição média de 8% (para as primeiras 7 intensidades) na intensidade da linha de emissão do cobre. Esta atenuação foi semelhante à verificada para o tarugo de cobre tradicional (8%). A figura 4.45 mostra os desvios obtidos com este novo procedimento de medida.

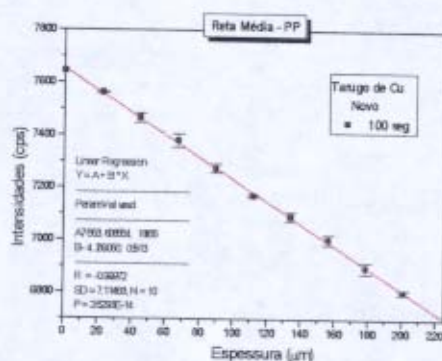


Figura 4.45. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com novo tarugo de Cu, realizadas com filme de PP, e tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 3 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

Conforme mostrado na Figura 4.45, vê-se que as medidas sofreram desvios bastante baixos. Tais desvios foram menores que os encontrados nas medidas com o tarugo de cobre tradicional (acessório do aparelho). O valor de correlação dos pontos médios também foi um pouco maior que o encontrado no tarugo de cobre tradicional. Ou seja, 0,99972 para o novo tarugo de cobre e 0,99345 para o tarugo de cobre tradicional. Possivelmente este pequeno aumento é resultado do melhor encaixe dos filmes ao serem sobrepostos no novo tarugo.

4.2.8.2-Filme de PET

O filme de PET também foi testado utilizando-se o novo tarugo de cobre. Este filme em testes anteriores apresentou os maiores desvios, portanto preferiu-se testá-lo para averiguar a eficácia do novo porta-medidas. O tempo de irradiação foi de 200 s pois este, em estudos anteriores mostrou-se viável. A tabela 4.24 mostra os dados obtidos na irradiação do PET com o novo porta-medidas.

Tabela 4.24. Intensidades obtidas (em contagens por segundo, cps) para o filme de PET (Condições de irradiação conforme tabela 3.4 - Tempo de irradiação de 200s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Cu K _α Sobreposição-1	Intensidades Cu K _α Sobreposição-2
0	7976,31	
2,9	7946,54	7953,21
5,8	7939,35	7904,1
8,7	7895,52	7891,71
11,6	7876,04	7847,11
14,5	7837,42	7812,46
17,4	7791,21	7816,79
20,3	7769,50	7798,33
23,2	7722,04	7748,06
26,1	7702,31	7734,85
29	7662,58	7686,02

A tabela 4.24 mostra que houve um decréscimo médio de 4% do valor inicial de contagens por segundo. Este valor encontrado foi semelhante ao encontrado para o tarugo de cobre tradicional mostrando que neste caso, o porta-medidas também não alterou a magnitude da atenuação. Entretanto alterações, ainda que pequenas, ocorreram nos desvios encontrados nas medidas conforme mostrado na figura 4.46.

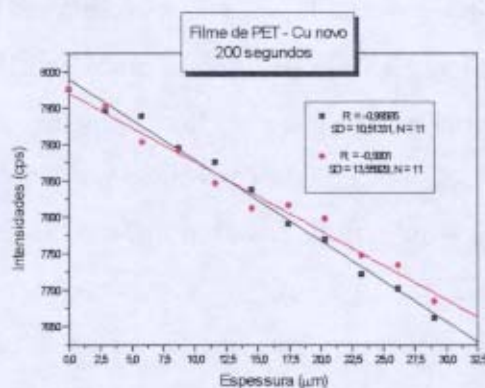


Figura 4.46. Gráfico mostrando as retas médias encontradas para as duplicatas das irradiações, com novo tarugo de Cu, realizadas com filme de PET no tempo de 200 s. (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

A figura 4.46 mostra que houve uma diminuição nos desvios, entretanto estes ainda não são satisfatórios. Nota-se que há muita flutuação nas medidas proporcionando cruzamento das retas, apesar dos coeficientes de correlação de ambas as retas serem adequados. Possivelmente algumas alterações nos anéis de teflon, como por exemplo aumento da coroa, irão proporcionar um maior ajuste do filme no novo tarugo de cobre.

4.2.9-Tarugo de Alumínio

Baseado nos resultados obtidos com os tarugos de cobre, chumbo e estanho percebeu-se que quanto maior o número atômico do metal utilizado como anteparo, maior é a dificuldade do filme polimérico em absorver parte da radiação, isto tudo porque metais com Z alto possuem energias de emissão bastante alta, conseqüentemente a medida apresentará baixas atenuações da intensidade de raios-X. Foi o que se encontrou comparando todos os tarugos irradiados e isto, por exemplo, explica a exclusão do estanho. Visto por este prisma, a utilização de um tarugo constituído de um metal mais leve apresenta resultados mais satisfatórios. Dentre os possíveis metais a serem utilizados o alumínio satisfaz as condições requeridas.

4.2.9.1-Filme de Celofane

Os resultados obtidos com o filme de celofane é mostrado na tabela 4.25 onde estes foram irradiados no tempo de 100 s.

Tabela 4.25. Intensidades obtidas em contagens por s (cps) para o tarugo de alumínio e filme de celofane (Condições de irradiação conforme tabela 3.4 - Tempo de irradiação de 100 s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Al K_{α} Medida-1	Intensidades Al K_{α} Medida-2	Intensidades Al K_{α} Medida-3
0	5645,74		
20,7	1269,2	979,96	1002,2
41,4	279,26	185,59	164,78
62,1	50,27	25,95	24,48
82,8	3,68	0	0
103,5	0	0	0

De acordo com a tabela 4.25 a atenuação é extremamente alta, ou seja, praticamente de 100% para a espessura do celofane. Nenhum dos outros tarugos utilizados anteriormente apresentaram um resultado tão satisfatório como este.

O gráfico da figura 4.47 mostra a curva proveniente dos resultados obtidos e pode-se ver com nitidez o decréscimo da intensidade de raios-X.

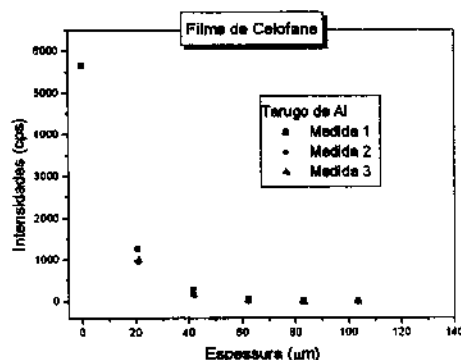


Figura 4.47. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de celofane no tempo de 100 s, em 3 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

Novamente vê-se que a diminuição da intensidade de raios-X é extrema. Em apenas um filme de celofane com 20 μm de espessura, a atenuação é acima de 70% do valor inicial e para o segundo filme esta atenuação chega ao redor de 100%. Isto denota que, para o celofane pode-se utilizar filmes com espessura da ordem de nanômetros. Também vê-se que os dados são razoavelmente repetíveis, conforme mostrado na figura 4.48. A fim de se obter uma reta, os dados foram logaritimizados.

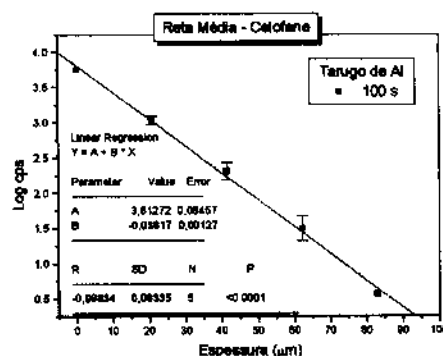


Figura 4.48. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al e filme de celofane, com tempo de irradiação de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 3 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

Os desvios apresentados foram bem mais baixos que aqueles obtidos com os outros tarugos. Neste caso o celofane provocou pouco espalhamento da radiação e certamente parte desta foi absorvida. O fato de não irradiarmos amostras com espessuras menores que

20 μm criou o inconveniente de ter-se apenas 5 pontos no gráfico. O coeficiente de correlação também foi adequado para as medidas (0,99834).

4.2.9.2-Filme de PE

Os valores de intensidades obtido com o tarugo de alumínio e filme de PE são relatados na tabela 4.26.

Tabela 4.26. Intensidades obtidas em contagens por s (cps) para o tarugo de alumínio com o filme de PE (Condições de irradiação conforme tabela 3.4 - Tempo de irradiação de 100 s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Al K_{α} Medida-1	Intensidades Al K_{α} Medida 2	Intensidades Al K_{α} Medida-3
0	5135,16		
8,3	2057,26	2390,92	2467,89
16,6	870,31	1058,93	1160,41
24,9	419,89	492,59	427,35
33,2	171,90	250,70	233,72
41,5	74,45	108,81	80,94
49,8	33,98	39,61	40,09
58,1	15,02	16,93	13,63

Do mesmo modo como ocorrido no filme de celofane, houve uma atenuação bastante acentuada na intensidade de raios-X. Tal diminuição foi de praticamente 100% do valor inicial. O gráfico da figura 4.49 mostra esta diminuição.

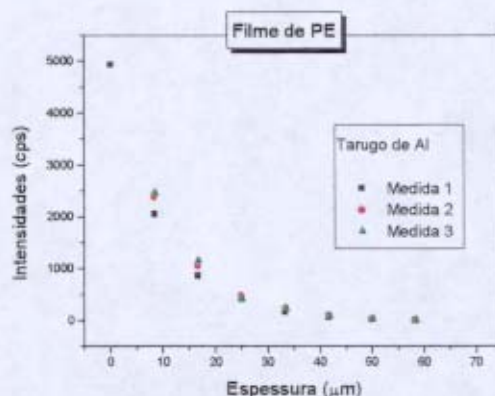


Figura 4.49. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PE e tempo de 100 s, em 3 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

A curva mostrada no gráfico da figura 4.49 apresenta dados bastante satisfatórios. Vê-se claramente a grande diminuição da intensidade de raios-X em função do aumento da espessura do filme. Já na primeira medida (medida 1) de uma espessura bem fina (ao redor de 8 μm) houve uma atenuação de 50% da intensidade inicial, demonstrando que poderá atingir-se espessuras com escalas nanométricas. O gráfico da figura 4.50 apresenta os desvios padrão encontrados para cada medida.

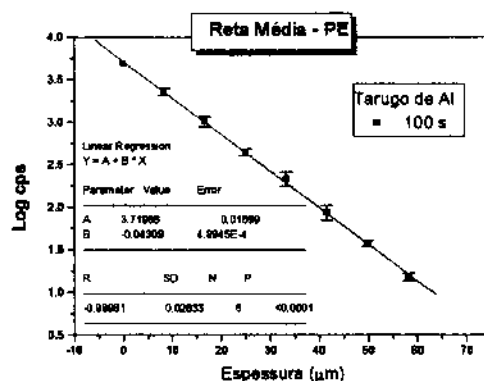


Figura 4.50. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al no filme de PE com tempo de irradiação de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 3 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.4)

Os desvios padrão apresentados no gráfico da figura 4.50 são baixos comparados aos obtidos com outros tarugos. A reta média encontrada apresentou um coeficiente de correlação adequado para a medida, ou seja, 0,99961.

4.2.9.3-Filme de PET

O filme de PET, usando todos os outros tarugos, foi o que apresentou os piores resultados nas medidas; entretanto, com o tarugo de Al este quadro reverteu-se conforme relatado na tabela 4.27.

Tabela 4.27. Intensidades obtidas em contagens por s (cps) para o tarugo de alumínio com o filme de PET (Condições de irradiação conforme tabela 3.4 - Tempo de irradiação de 100 s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Al K_{α} Medida-1	Intensidades Al K_{α} Medida 2	Intensidades Al K_{α} Medida-3
0	5310,13		
2,9	3154,48	3229,98	3219,48
5,8	1921,03	1970,10	1928,45
8,7	1169,84	1196,73	1150,33
11,6	696,32	732,11	695,80
14,5	419,23	449,41	431,48
17,4	261,89	275,87	262,53
20,3	157,96	171,97	160,36
23,2	95,99	102,54	96,78

Conforme pode ser visto na tabela 4.27, as intensidades de raios-X sofreram uma extrema atenuação das intensidades. Na primeira sobreposição do filme com uma espessura de 2,9 μm houve um decréscimo de 40% da intensidade de raios-X. O gráfico da figura 4.52 mostra nitidamente esta diminuição.

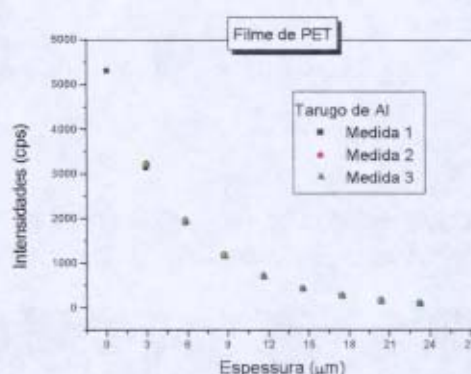


Figura 4.51. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PET no tempo de 100 s, em 3 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

Os pontos presentes na curva mostrada no gráfico da figura 4.51 são bastante reprodutíveis e mostram claramente a atenuação da intensidade de raios-X. Vê-se que para espessuras acima de 15 μm , o método perde sensibilidade. O gráfico da figura 4.52 possui os desvios padrão encontrados nas sobreposições.

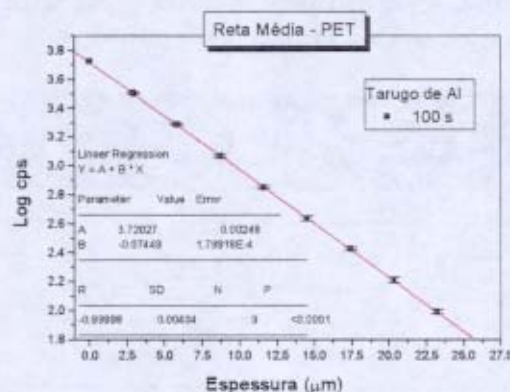


Figura 4.52. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al no filme de PE com tempo de irradiação de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 3 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.4)

Conforme pode ser visto na figura 4.52, os desvios padrão são bastante pequenos em toda a extensão dos resultados. A correlação dos pontos da reta média foi extremamente satisfatória, ou seja, 0,99998.

4.2.9.4-Filme de PP

A tabela 4.28 mostra os resultados obtidos com o tarugo de Al e o filme de PP no tempo de 100 s.

Tabela 4.28. Intensidades obtidas em contagens por s (cps) para o tarugo de alumínio e o filme de PP (Condições de irradiação conforme tabela 3.4 - Tempo de irradiação de 100 s).

Espessuras dos filmes irradiados (μm)	Intensidades Al K _α Medida-1	Intensidades Al K _α Medida-2	Intensidades Al K _α Medida-3
0	5483,56		
22,3	721,02	714,04	724,87
44,3	96,05	101,55	98,95
66,9	11,98	15,54	13,84
89,2	4,03	1,77	3,34

No caso do filme de PP, a atenuação da intensidade quase total, conforme pode ser visto na tabela 4.28. O decréscimo para a primeira sobreposição com espessura de 22,3 μm foi de 87% da inicial, e a partir desta espessura, o método perde sensibilidade, conforme vê-se no gráfico da figura 4.53.

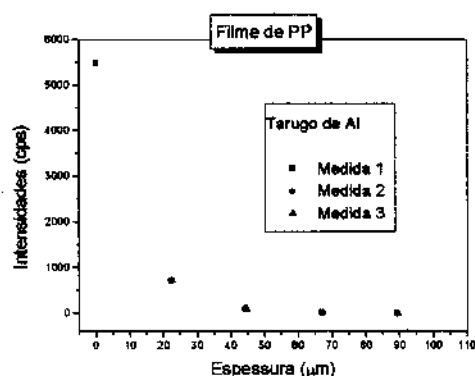


Figura 4.53. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PP no tempo de 100 s, em 3 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

O fato de não haver disponibilidade de espessuras abaixo de 22,3 μm cria o inconveniente de apenas 5 pontos estarem fazendo parte das medidas. Entretanto, a figura 4.54 mostra que a reta média obtida possui adequados resultados.

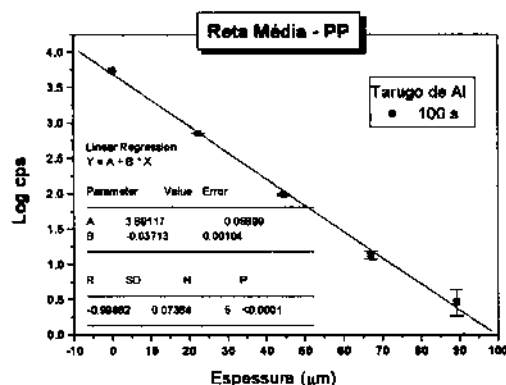


Figura 4.54. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com tarugo de Al no filme de PP com tempo de irradiação de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 3 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.4)

Apesar dos poucos pontos obtidos, pode-se verificar as baixas magnitudes dos desvios padrão nas sobreposições. A reta média encontrada apresentou valor de 0,99882 para o coeficiente de correlação.

4.2.10-Estudo do Comportamento dos Filmes usando o Tarugo de Alumínio

O gráfico da figura 4.55 mostra o comportamento dos filmes estudados com o tarugo de Al.

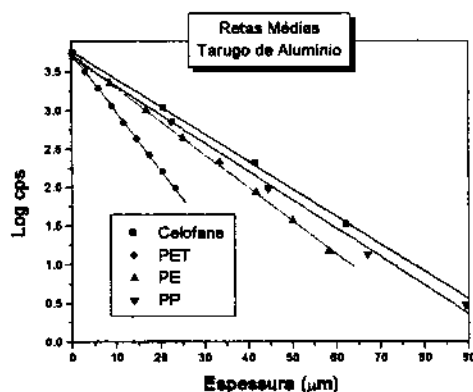
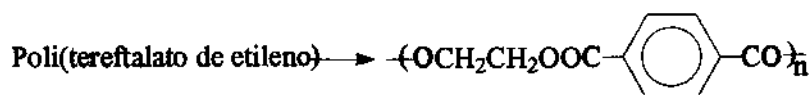
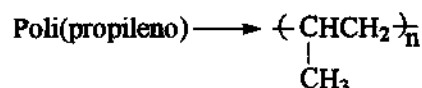


Figura 4.55. Gráfico mostrando o comportamento dos filmes celofane, PET, PE e PP usando o tarugo de alumínio.

Conforme vê-se pela figura 4.55, os filmes possuem perfis de sensibilidade diferentes entre si, mesmo sendo estes constituídos de elementos leves. Levando-se em consideração que estes filmes são comerciais e admitindo que possam coexistir neles diferentes aditivos, mesmo assim, o perfil encontrado de sensibilidade está corroborando a idéia de que aquele que possuir em sua cadeia polimérica elementos com número atômico maior terá alta sensibilidade.

No gráfico, observa-se que o filme de celofane e o filme de poli(propileno) apresentaram sensibilidades bastante próximas, sendo seguidos pelo filme de poli(etileno). Já o filme de poli(tereftalato de etileno) foi o que conferiu maior sensibilidade.

Com exceção do celofane, pode-se evidenciar a idéia exposta acima com os monômeros de cada polímero, mostrados abaixo:



De acordo com as fórmulas acima, o PET possui maior sensibilidade em virtude da presença dos oxigênios em sua cadeia. Já no caso do PE e PP, provavelmente estão ocorrendo efeitos dos aditivos inicialmente colocados no seus preparos, levando às diferenças de sensibilidades mostradas.

4.2.1.1-Estudo da Presença de Contaminantes nos Tarugos de Cobre, Chumbo e Estanho

Os resultados obtidos nos testes com os diferentes tarugo mostraram que não há existência considerável de contaminantes em suas composições. No tarugo de cobre não foi verificada a presença de outros elementos. No tarugo de estanho e de chumbo foram encontrados traços de Cu e Fe. A presença destes elementos, em especial ferro, é considerada freqüente neste tipo de amostra. As figuras 4.56, 4.57 e 4.58 mostram exemplos de alguns espectros obtidos no estudo do tarugo de cobre. Nelas pode-se ver as diferentes linhas de emissão encontradas para o metal e as intensidades de cada sinal. As figuras 4.59, 4.60 e 4.61 mostram os espectros obtidos no estudo do tarugo de estanho e as figuras 4.62, 4.63 e 4.64 mostram os espectros obtidos no estudo do tarugo de chumbo.

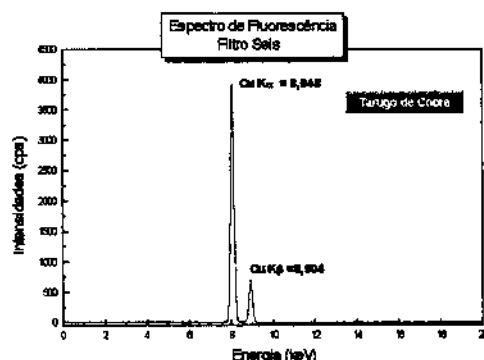


Figura 4.56. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro sels (filme de Cu de espessura = 0,63 mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

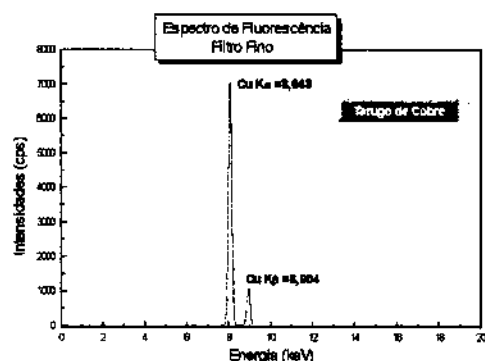


Figura 4.57. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro fino (filme de ródio de espessura=0,05mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

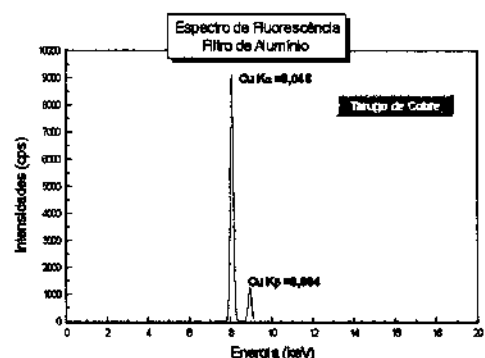


Figura 4.58. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas com filtro de Alumínio (espessura=0,127 mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

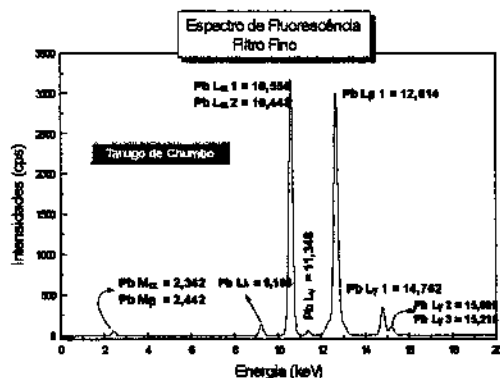


Figura 4.59. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de chumbo, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro fino (filme de ródio de 0,05 mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

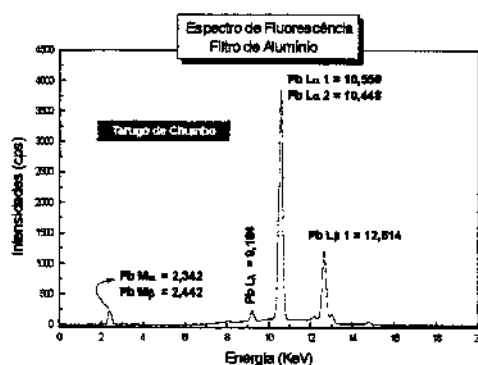


Figura 4.60. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de chumbo, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro de Alumínio (espessura=0,127 mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

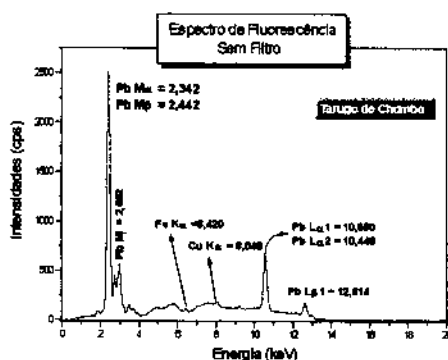


Figura 4.61. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de chumbo, mostrando as linhas de emissão encontradas com nenhum filtro. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

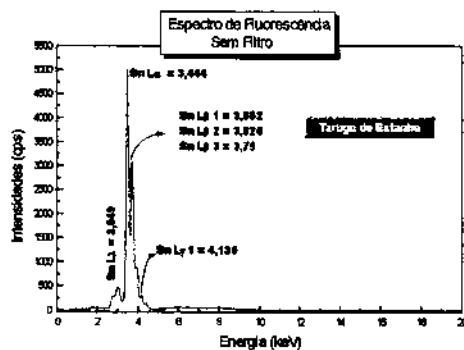


Figura 4.62. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de estanho, mostrando as linhas de emissão encontradas com nenhum filtro. Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

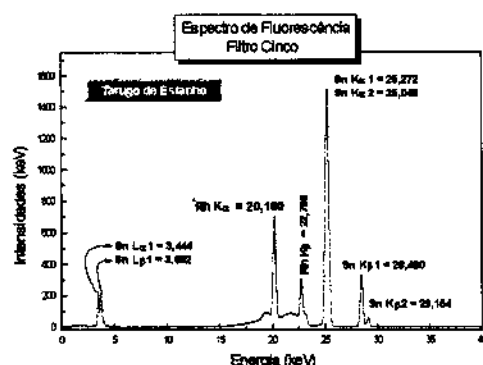


Figura 4.63. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de estanho, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro cinco (filme de ródio de espessura=0,127mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.3. (*Linhas de Rh estão presentes já que este é ânodo do tubo de raios-X)

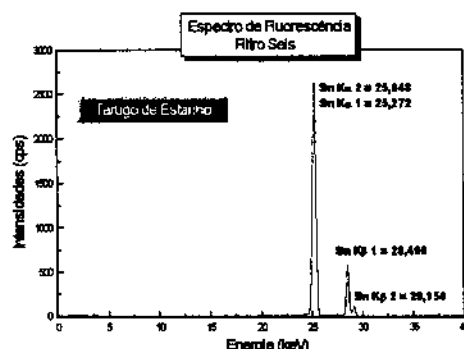


Figura 4.64. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de estanho, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro seis (filme de Cu de espessura=0,63mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.3.

Foi possível também, através destes testes, estudar a otimização do filtro utilizado, ou seja, verificar se o filtro utilizado otimiza as condições de excitação para os elementos Cu, Sn e Pb, de forma a obter maiores intensidades de raios-X. A tabela 4.29 mostra os valores de intensidades de raios-X encontrados usando cada filtro.

Tabela 4.29. Valores de intensidades de raios-X encontrados em cada tarugo, com vários filtros.

Filtros	Cobre Kα (cps)	Estanho Kα (cps)	Chumbo Lα (cps)
Sem Filtro	6282.88	0.00	604.38
Celulose	7299.42	0.00	1209.20
Alumínio	8718.61	0.00	4192.36
Fino	6774.18	0.030	3541.28
Cinco	6708.61	3127.69	3047.74
Seis	3814.10	5481.36	1887.19

Os valores em negrito são as maiores intensidades encontradas usando cada tarugo e cada filtro. Apenas no caso do tarugo de estanho, o maior valor obtido é aquele proveniente

do filtro usado no método de medida. No caso do cobre e do chumbo (ambos usaram o filtro Fino) o maior valor de intensidade é do filtro de Alumínio. Embora esta condição ótima não tenha sido usada anteriormente em todos os experimentos realizados, isto não causará nenhum problema para o método de medida proposto, pois as retas de calibração de ambos os filtros (Fino e Alumínio) são paralelas, sendo a do filtro de Alumínio encontrada em maiores intensidades.

4.2.1.2-Estudo da Presença de Contaminantes no Novo Tarugo de Cobre e no Tarugo de Alumínio.

Através deste estudo, pode-se verificar que no novo tarugo de cobre não há contaminação por outros metais. Deste modo a emissão do elemento cobre não sofrerá interferência e portanto pode ser utilizado na técnica de medida sem restrições. As figuras 4.65, 4.66 e 4.67 mostram alguns resultados das medidas em 3 filtros. Nestas figuras vê-se as linhas de emissão encontradas para o cobre e as intensidades de cada linha de emissão.

Já o tarugo de alumínio apresentou pequenas contaminações de ferro, níquel, zinco e cobre. O ferro é um contaminante natural de amostras metálicas, porém a contaminação por níquel, zinco e cobre pode ser explicada pelo fato de que a barra cilíndrica de origem, por ser comercial, não tinha nenhum controle de qualidade a este respeito. Entretanto estas contaminações afetam as medidas de forma desprezível, ou seja, causam pequenas variações na intensidade do metal, pois estes estão presentes em concentrações baixas. As figuras 4.68, 4.69 e 4.70 podem mostrar os espectros obtidos em três filtros analisados.

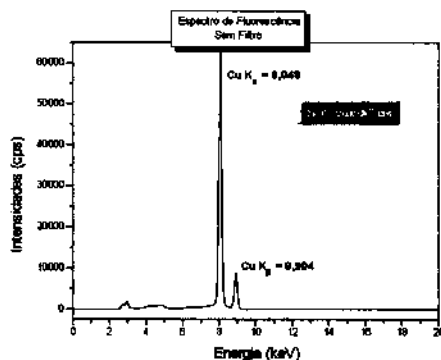


Figura 4.65. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o novo tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas, sem o uso de filtro. Condições de irradiação conforme tabela 3.4.

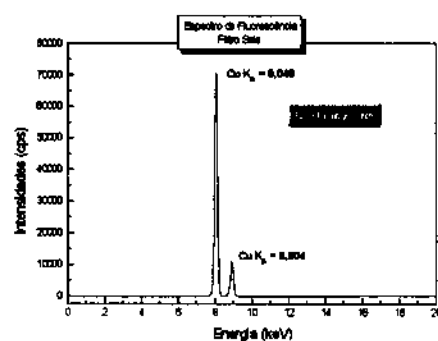


Figura 4.66. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o novo tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro seis (filme de Cu de espessura = 0,63 mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.4.

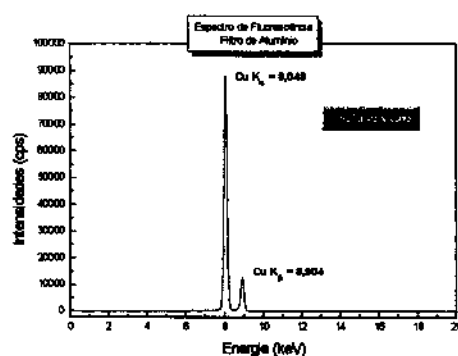


Figura 4.67. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o novo tarugo de cobre, mostrando as linhas de emissão encontradas usando o filtro de Alumínio (espessura=0,127 mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.4.

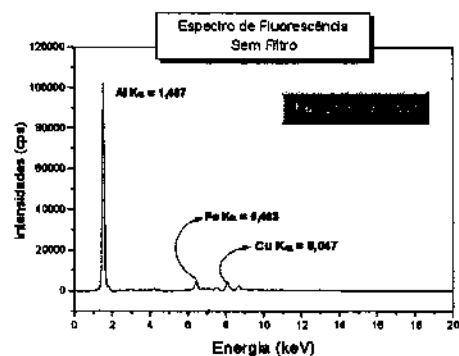


Figura 4.68. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de alumínio, mostrando as linhas de emissão encontradas, sem o uso de filtro. Condições de irradiação conforme tabela 3.4.

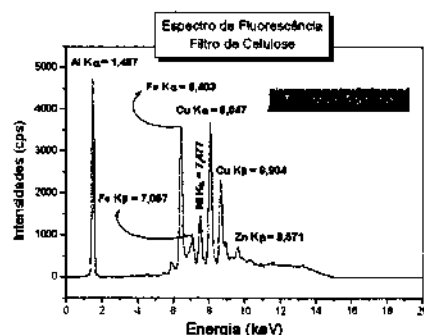


Figura 4.69. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de alumínio, mostrando as linhas de emissão encontradas, usando o filtro de celulose. Condições de irradiação conforme tabela 3.4.

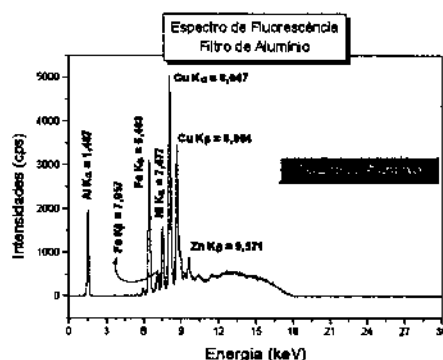


Figura 4.70. Espectro de fluorescência de raios-X, obtido com o tarugo de alumínio, mostrando as linhas de emissão encontradas usando o filtro de Alumínio (espessura=0,127 mm). Condições de irradiação conforme tabela 3.4.

Neste estudo também foi possível estudar a otimização dos filtros utilizados verificando as intensidades de raios-X para cada um. A tabela 4.30 mostra os valores de intensidade em cps encontradas para cada filtro. Os valores em **negrito** foram os maiores valores de intensidade encontrados entre todos os filtros. No caso do novo tarugo de cobre, é interessante salientar que o filtro alumínio em alguns casos não foi usado, apesar de ter sido o de maior intensidade e deu-se preferência ao uso do filtro fino para efeito de comparação com os dados já obtidos anteriormente em outros tarugos.

Tabela 4.30. Valores de intensidades de raios-X encontrados para o novo tarugo de cobre e tarugo de alumínio, com os vários filtros.

Filtros	Cobre-novo K_α (cps)	Alumínio K_α (cps)
Sem Filtro	6048,06	5645,74
Celulose	7017,42	330,61
Alumínio	8455,45	138,81
Fino	6730,64	10,69
Cinco	6683,27	17,41
Seis	3855,64	0,42

4.3-Medida de Espessura dos Filmes Usando Métodos Tradicionais de Medida

Conforme item 3.10, as medidas de espessura dos filmes foram realizadas usando-se um micrômetro e microscópio de varredura. A tabela 4.3.1 mostra os valores médios encontrados para alguns filmes.

Tabela 4.31. Comparação dos valores de espessuras encontrados para alguns dos filmes, medidos pelo micrômetro e microscópio (SEM).

	Micrômetro (μ)	Microscópio(μ)
PVC	10	5,23
PET	sem alcance	2,9
PTFE	25	17
Celofane	20	20,7

Comparando-se os valores encontrados, apenas no caso do celofane teve-se uma boa concordância dos resultados. Isto porque o celofane utilizado é de uma textura bastante firme, não sendo portanto tencionado de forma a não reproduzir sua verdadeira espessura. O mesmo já não ocorreu com o PTFE que, sendo por natureza maleável, sua medida não foi precisa. Para o PET e o PVC, o micrômetro não teve escala sensível suficiente para encontrar a medida correta de espessura.

A medida de espessura pelo microscópio é bastante precisa. Os possíveis desvios deste método estão na obtenção da espessura com a régua pelo operador. Em virtude disto, os valores encontrados nesta técnica foram utilizados na calibração das espessuras dos filmes para posterior uso por EDXRF. A figura 4.71 mostra um exemplo do resultado da medida obtida por microscopia eletrônica de varredura.



Figura 4.71. Foto mostrando a espessura do filme de PET aumentada em 10.000 vezes no microscópio (Observação: A foto mostrada não reproduz a escala original do microscópio).

4.4-Medida de Espessura do PP na Indústria

A fim de conhecer o processo de fabricação dos filmes poliméricos de PP, bem como a medida de espessura destes na indústria, realizou-se uma visita à fábrica da Empresa 3M, que cedeu os filmes de PP. A visita foi realizada na fábrica de Itapetininga-SP, situada na Rodovia Raposo Tavares, km 171.

A 3M adquire os PP, em forma de grânulos, de uma outra empresa. Deste modo, informações do processo de adição de plastificantes e aditivos em geral não é disponível, mesmo porque a 3M mantém sigilo de suas fórmulas.

No processo, os grânulos de PP são colocados em um grande recipiente chamado de tremonha e a seguir, estes são levados para a extrusora, onde sofrerão altas variações de temperatura. Após saírem da extrusão, os PP passam por enormes rolos cilíndricos tomando forma de filmes. Para um primeiro ajuste da espessura do filme e para controlar a quantidade de PP injetado, um medidor de espessura é utilizado. O medidor utilizado é conhecido como Measurex 2002 ET RT/2 e este utiliza radiação beta (elementos emissores estrôncio e criptônio). Através da atenuação da radiação beta, que passa através do filme e de cálculos padrões computadorizados, consegue-se naquele momento um valor aproximado da espessura do filme.

Após esta averiguação, o filme continua passando por enormes rolos cilíndricos onde sofre biorientação por meio de várias estiragens nos cilindros. A partir deste momento, o filme possui espessura bem baixa e um segundo medidor Measurex é utilizado para averiguar a espessura final desejada. Caso esta espessura não seja a desejada, diminui-se a quantidade de PP injetado na extrusora. Por fim, após os filmes estarem bobinados, o operador averigua a espessura de um lote através de técnicas de pesagem, ou seja, este recorta um retângulo padrão do filme e pesa-o em uma balança analítica. A massa obtida é dividida por um valor tabelado e encontra-se a espessura.

Viu-se que no processo de formação dos filmes, os rolos cilíndricos possuem disformidades ao longo de suas superfícies. Tanto isto é verdade que a empresa descarta as bordas dos filmes provenientes dos cilindros de prensagem, pois estas apresentam espessuras bastante acima do desejado e não resultam filmes com uniformidade de espessura. Deste modo, ao coletarem-se os filmes para irradiação com os tarugos, pode-se

estar utilizando filmes com espessuras diferentes daquela usada, por exemplo, para construir a reta de calibração e isto pode explicar os casos em que não se consegue uma boa exatidão do método.

O medidor Measurex, por utilizar fontes naturais de radiação, não pode ser desligado, fato que não ocorreria com os medidores a base de raios-X. Alguns dos filmes de PP cedidos pela 3M eram rotulados na fábrica com espessura de 25, 30 e 40 μm . Usando SEM, encontraram-se os valores de 22,3, 26,7 e 35,3 μm , respectivamente. Observando estes, vê-se que o medidor não possui boa precisão, mas para o fim industrial a qual o filme será empregado, estes desvios não são problemáticos.

4.5-Estudo dos Efeitos Observados usando os vários Tarugos

No decorrer da apresentação dos resultados deste trabalho viu-se que os tarugos metálicos apresentaram, entre si, perfis diferenciados diante de suas exposições à radiação. A tabela 4.32 pode evidenciar um dos perfis distintos ocorridos com cada tarugo em função do seu estudo com determinado filme, ou seja, ela mostra as médias de porcentagens de atenuação ocorridas na sobreposição dos filmes nos tarugos, com o tempo de 100 s. No caso dos tarugo de cobre, chumbo e estanho, as médias de porcentagens de atenuação são provenientes de quantidades iguais de sobreposição para o mesmo filme (em média 8 sobreposições), enquanto que para o tarugo de alumínio, esta porcentagem é tomada somente em apenas uma sobreposição.

Tabela 4.32. Porcentagens (%) de atenuação das intensidades de raios-X obtidas com cada tarugo e os diferentes filmes estudados.

Filmes Estudados	Porcentagem de atenuação *Tarugo de Cu	Porcentagem de atenuação Tarugo de Pb	Porcentagem de atenuação Tarugo de Sn	**Porcentagem de atenuação Tarugo de Al
PVC	62	40	4,5	-----
PTFE	30	15	1,5	-----
PET	4	2	0,8	40
Celofane	8	5	1	70
PP	8	3,8	-----	87
PE	4,5	2,5	-----	50
Alumínio	93,5	70	-----	-----

*tarugo de Cu - acessório do aparelho **Porcentagem de apenas um filme sobreposto

Vê-se claramente na tabela que os melhores resultados são obtidos com o tarugo de Al, seguido do tarugo de cobre, este pelo tarugo de chumbo e por fim, com o pior desempenho, o tarugo de estanho, que devido a isto foi descartado como anteparo metálico. Vale lembrar, conforme visto anteriormente, que quanto maior a atenuação ocorrida, maior será a sensibilidade da técnica, proporcionando a esta alcançar escalas de espessura cada vez menores (ou seja, menor limite de detecção).

As diferenças observadas podem ser explicadas em função dos distintos valores de energias de emissão encontrados para cada elemento metálico. A tabela 4.33 mostra estes valores de energias de emissão bem como os valores aproximados de rendimento de fluorescência.

Tabela 4.33. Comparação das energias de emissão e rendimento de fluorescência, entre os tarugos utilizados.

Tarugos Metálicos	Número Atômico	Energias de Emissão (keV)	Rendimento de Fluorescência *Aproximado
Cobre	29	8,047 (K_{α})	0,45 (ω_K)
Chumbo	82	10,549 (L_{α})	0,40 (ω_L)
Estanho	50	25,270 (K_{α})	0,90 (ω_K)
Alumínio	13	1,487 (K_{α})	> 0,10 (ω_K)

*Variação de 0 a 1.

Baseado nos valores da tabela, quanto maior a energia de emissão do elemento metálico, menor é a atenuação da intensidade de raios-X, ou seja o estanho, com maior energia, experimentou as menores atenuações e o alumínio, as maiores. Isto ocorre pois quando o filme é irradiado com o tarugo (no caso o de cobre, chumbo ou estanho), parte da radiação incidente pode ser absorvida pelos átomos constituintes do filme (uma absorção pequena já que os filmes são compostos de elementos leves e principalmente porque as condições de irradiação não são adequadas); a outra parte da radiação atinge o tarugo e é absorvida pelos átomos do elemento que conseqüentemente emitirão a fluorescência de raios-X (valores mostrados na tabela 4.33). Esta radiação de fluorescência emitida passa novamente pelos filmes e sofre neste momento mais perda de intensidade em virtude de uma barreira física formada pelos filmes. Esta perda é registrada no detector como um

abaixamento na média das cps. E esta perda será tanto maior quanto menor for a energia de emissão do elemento, ou seja, baixas energias são altamente barradas.

Se as condições de irradiação são apropriadas para os elementos formadores do filme, estes podem aumentar o poder de absorver a radiação, que é o que ocorre com o tarugo de alumínio. A energia de emissão do tarugo de alumínio está próxima das energias dos elementos constituintes do filme e as condições de irradiação, como por exemplo o vácuo, favorecem este efeito (o vácuo tem a função de eliminar a interferência do ar e dos elementos que mesmo em concentrações mais baixas que o Al, possuem coeficientes de absorção próxima a dele, conseqüentemente atenuando seu sinal). Entretanto, ocorre o inconveniente de que, nestas condições, filmes como o PVC e o PTFE, o qual possuem o Cl e F respectivamente, atenuam deveras a linha de emissão do Al. Basta apenas um filme para a atenuação ser de 100% e conseqüentemente não há como criar um reta nestas condições. Em virtude disto apenas os filmes poliméricos de PVC e PTFE não foram estudados usando o tarugo de alumínio. O gráfico da figura 4.72 mostra um exemplo de como a sensibilidade, para o filme de PET, aumenta usando o tarugo de Al, em comparação com os outros de Cu e Pb.

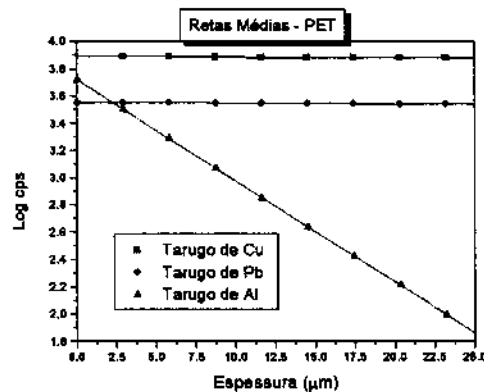


Figura 4.72. Gráfico mostrando as sensibilidades das retas médias encontradas para os tarugos de Al, Cu e Pb com a sobreposição dos filmes de PET.

Outros fenômenos, diferentes da absorção, que podem ocorrer durante a irradiação dos filmes, são os espalhamento de radiação e a variação da distância do tarugo ao feixe de radiação em função do aumento da espessura.

O espalhamento é bastante encontrado naqueles filmes compostos de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e causam a pouca correlação das medidas, como por

exemplo o PET irradiado com o tarugo de cobre. O outro fenômeno (aumento da distância) é verificado em todos os filmes e também contribui para as atenuações de intensidades. Para ilustrar esta evidência, fez-se um teste onde primeiramente irradiou-se o novo tarugo de cobre na posição normal do porta amostra. Em seguida distanciouse este em 1mm do local normal e posteriormente em 1,5 mm. A tabela 4.34 abaixo mostra os valores obtidos em cada posição.

Tabela 4.34. Valores de intensidades de raios-X encontrados para o novo tarugo de cobre, variando-se a distância da fonte de radiação à superfície do tarugo.

Posições	Cobre-novo K_{α} (cps)
Normal	7635,55
1 mm	2711,01
1,5 mm	2347,19

Percebe-se pela tabela 4.34 que os valores de intensidades diminuem em função do aumento da distância do tarugo. Deve-se salientar que estas distâncias estão bem acima das provocadas pelas amostras, explicando-se assim a grande atenuação da linha de emissão do cobre.

Deste modo, de uma forma geral, os possíveis fenômenos importantes presentes na irradiação dos tarugos com os filmes são: absorção da radiação incidente, pelo filme e pelo tarugo; espalhamento de radiação incidente, causada pelos átomos dos elementos leves do filme e em menor grau pelos átomos do elemento metálico; barreira física, causada pelo filme à radiação fluorescente emitida do tarugo, e por fim o aumento da distância do tarugo ao feixe de radiação.

4.6-Propostas de Equações a Serem Usadas para os Cálculos de Espessuras

Através dos estudos realizados, foram propostas equações provenientes das retas médias obtidas com os filmes poliméricos: PVC, PTFE, PET, PE, PP e Celofane bem como com o filme metálico de alumínio. As equações e os desvios inseridos são originários da regressão linear realizada pelo programa Origin versão 3,5.

Com exceção dos filmes de PVC, PTFE e alumínio que terão duas equações e dos filmes PET e PP que terão quatro equações, todos os outros terão três tipos de equações. Com exceção do filme de PET, a qual teve sua equação obtida no tempo de irradiação de 200 s, todas as restantes foram geradas no tempo de 100 s.

4.6.1-Filme de Celofane**4.6.1.1-Tarugo de Cobre (acessório do aparelho):**

$$E_f (\mu\text{m}) = [I(\text{cps}) - (7892 \pm 20)] / (-4,2 \pm 0,2) \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde:

E_f = Espessura do filme dado em μm

I = Intensidade de raios-X, em cps, obtida na irradiação do tarugo com sobreposição do filme.

Limite de detecção = 8,73 μm

4.6.1.2-Tarugo de Chumbo

$$E_f (\mu\text{m}) = [I(\text{cps}) - (3523 \pm 4)] / (-0,92 \pm 0,05) \quad \text{Eq. 4.3}$$

Limite de detecção = 15 μm

4.6.1.3-Tarugo de Alumínio

$$E_f (\mu\text{m}) = [\text{Log } I(\text{cps}) - (3,81 \pm 0,06)] / (-0,038 \pm 0,001) \quad \text{Eq. 4.4}$$

Limite de detecção = 157 nm

4.6.2-Filme de PTFE**4.6.2.1-Tarugo de Cobre**

$$E_f (\mu\text{m}) = [I(\text{cps}) - (7783 \pm 30)] / (-13,7 \pm 0,3) \quad \text{Eq. 4.5}$$

Limite de detecção = 2,68 μm

4.6.2.2-Tarugo de Chumbo

$$E_f (\mu\text{m}) = [I(\text{cps}) - (3552 \pm 4)] / (-3,42 \pm 0,04) \quad \text{Eq. 4.6}$$

Limite de detecção = 4,04 μm

4.6.3-Filme de PVC**4.6.3.1-Tarugo de Cobre**

$$Ef (\mu m) = [Log I(cps) - (3,903 \pm 0,001)] / (-0,00798 \pm 0,00003) \quad \text{Eq. 4.7}$$

Limite de detecção = 282 nm

4.6.3.2-Tarugo de Chumbo

$$Ef (\mu m) = [Log I(cps) - (3,44936 \pm 0,00056)] / (-0.00395 \pm 0,00002) \quad \text{Eq. 4.8}$$

Limite de detecção = 570 nm

4.6.4-Filme de PET**4.6.4.1-Tarugo de Cobre**

$$Ef (\mu m) = [I(cps) - (7849 \pm 8)] / (-11,1 \pm 0,6) \quad \text{Eq. 4.9}$$

Limite de detecção = 3,31 μm

4.6.4.2-Novo Tarugo de Cobre

$$Ef (\mu m) = [I(cps) - (7980 \pm 4)] / (-10,3 \pm 0,2) \quad \text{Eq. 4.10}$$

Limite de detecção = 3,23 μm

4.6.4.3-Tarugo de Chumbo

$$Ef (\mu m) = [I(cps) - (3562 \pm 3)] / (-2,2 \pm 0,1) \quad \text{Eq. 4.11}$$

Limite de detecção = 9,43 μm

4.6.4.4-Tarugo de Alumínio

$$Ef (\mu m) = [Log I(cps) - (3,720 \pm 0,002)] / (-0,0745 \pm 0,0002) \quad \text{Eq. 4.12}$$

Limite de detecção = 43 nm

4.6.5-Filme de PE**4.6.5.1-Tarugo de Cobre**

$$Ef (\mu m) = [I(cps) - (7782 \pm 3)] / (-4,54 \pm 0,07) \quad \text{Eq. 4.13}$$

Limite de detecção = 8,08 μm

4.6.5.2-Tarugo de Chumbo

$$Ef (\mu m) = [I(cps) - (3434 \pm 3)] / (-1,3 \pm 0,1) \quad \text{Eq. 4.14}$$

Limite de detecção = 10,62 μm

4.6.5.3-Tarugo de Alumínio

$$Ef (\mu m) = [\text{Log } I(cps) - (3,71 \pm 0,02)] / (-0,043 \pm 0,005) \quad \text{Eq. 4.15}$$

Limite de detecção = 83 nm

4.6.6-Filme de Alumínio**4.6.6.1-Tarugo de Cobre**

$$Ef (\mu m) = [\text{Log } I(cps) - (3,9218 \pm 0,0005)] / (-0,02064 \pm 0,00001) \quad \text{Eq. 4.16}$$

Limite de detecção = 120 nm

4.6.6.2-Tarugo de Chumbo

$$Ef (\mu m) = [\text{Log } I(cps) - (3,6098 \pm 0,0004)] / (-0,00903 \pm 0,00001) \quad \text{Eq. 4.17}$$

Limite de detecção = 450 nm

4.6.7-Filme de PP**4.6.7.1-Tarugo de Cobre (filme de PP de 30 μm)**

$$Ef (\mu m) = [I(cps) - (7748 \pm 17)] / (-3,1 \pm 0,2) \quad \text{Eq. 4.18}$$

Limite de detecção = 11,83 μm

4.6.7.2-Tarugo de Chumbo (filme de PP de 30 μm)

$$E_f (\mu\text{m}) = [I(\text{cps}) - (3445 \pm 4)] / (-0,68 \pm 0,03) \quad \text{Eq. 4.19}$$

Limite de detecção = 20,29 μm

4.6.7.3-Tarugo de Alumínio (filme de PP de 22,3 μm)

$$E_f (\mu\text{m}) = [\text{Log } I(\text{cps}) - (3,69 \pm 0,06)] / (-0,037 \pm 0,001) \quad \text{Eq. 4.20}$$

Limite de detecção = 170 nm

4.7-Primeiro Teste com o PP

No início do desenvolvimento deste trabalho, a empresa 3M do Brasil forneceu amostras de filmes de PP com três espessuras diferentes: 30, 35 e 40 μm (medidas pelo SEM). Com estas espessuras foi realizado o primeiro teste para verificação das equações propostas para o filme de PP. Deste modo, obteve-se a equação 4.18 (item 4.6.7.1) com o filme de espessura 30 μm e os dois restantes filmes foram utilizados para verificar a exatidão da equação proposta.

Para esta verificação, irradiou-se 4 vezes o filme de PP de 35 μm em três momentos distintos. O primeiro momento foi com apenas um filme sobre o tarugo (amostra 1). O segundo momento foi com dois filmes sobrepostos no tarugo (amostra 2) e o terceiro momento foram com três filmes sobrepostos no tarugo de cobre (amostra 3). No filme de PP de 40 μm , também realizaram-se 4 irradiações em dois momentos. O primeiro momento foi com apenas um filme sobreposto (amostra 4) e no segundo momento foram com apenas dois filmes sobrepostos no tarugo de cobre (amostra 5). Por fim, calculou-se a média das intensidades de raios-X obtidas em cada amostra e este valor foi usado para o cálculo de espessura.

A tabela 4.35 mostra os valores médios de intensidades de raios-X obtidas na irradiação dos filmes PP sobrepostos no tarugo de cobre, bem como o valor de espessura calculado pela equação 4.18.

Tabela 4.35. Valores de espessura dos filmes de PP, calculados pela equação 4.18.

Filmes	Intensidades de raios-X (cps)	Espessura real (μm)	Espessura calculada (μm)
Amostra 1	7530.64	35	70 (± 4)
Amostra 2	7496.83	70	81 (± 5)
Amostra 3	7393.32	105	114 (± 7)
Amostra 4	7482.29	40	86 (± 5)
Amostra 5	7398.15	80	113 (± 7)

O valor de espessura calculado para a amostra 1 é bastante diferente do valor real (medido pelo SEM). Entretanto, à medida que descemos na tabela para a amostra 2 e subsequentemente para a amostra 3, esta diferença diminui drasticamente. Na amostra 1, por exemplo, o valor calculado pela equação 10 é o dobro do valor real. Na amostra 2 e 3, a diferença cai para apenas 10 unidades de micron e, se considerarmos o erro experimental, o valor fica bem mais próximo do valor real, como é o caso da amostra 3. O mesmo é observado para as amostras 4 e 5, as quais são provenientes do PP de 40 μm .

Isto provavelmente ocorreu em virtude de que os filmes de PP são poucos aderentes e quando sobrepostos ao tarugo não aderem a ele. Entretanto, à medida que vamos sobrepondo outros filmes, aumenta-se a espessura e conseqüentemente estes ficam mais encaixados no porta-amostra do aparelho, resultando em intensidades de raios-X mais adequadas. Deve-se ainda salientar que este melhor encaixe tem um limite, ou seja, a certo momento o tarugo com os filmes sobrepostos já não mais encaixam-se no porta-amostras do aparelho e as intensidades de raios-X são totalmente insatisfatórias. A partir destes resultados teve-se a idéia de utilizar-se o novo tarugo de cobre para diminuir a movimentação dos filmes no tarugo, já que estes possuem anéis de fixação ao tarugo. Assim foi realizado o segundo teste.

4.8-Segundo Teste com o PP

O segundo teste foi realizado com mais 3 espessuras diferentes de filmes de PP fornecidos posteriormente pela empresa 3M (22,3, 26,7 e 35,3 μm). O tarugo utilizado foi o novo tarugo de cobre e a equação foi gerada com o filme de 22,3 μm (Eq. 4.21).

$$E_f (\mu\text{m}) = [I(\text{cps}) - (7654 \pm 4)] / (-4,21 \pm 0,04) \quad \text{Eq. 4.21}$$

Limite de detecção = 7,91 μm

No caso do filme de PP de 22,3 μm , usando o novo tarugo de cobre, o valor do limite de detecção diminuiu em comparação com o tarugo de cobre tradicional (11,83 μm ; utilizando o filme de 30 μm). Possivelmente isto ocorreu em virtude do melhor ajuste do filme ao tarugo.

Para a realização do segundo teste, procedeu-se da seguinte forma. Irradiou-se um filme de PP de certa espessura (condições de irradiação conforme tabela 3.5) e em seguida foi-se sobrepondo outros filmes de mesma espessura, um de cada vez e anotando-se as intensidades. A tabela 4.36 mostra os valores de intensidades obtidos na irradiação do filme de PP de 26,7 μm e o valor de espessura calculado pela equação 4.21. A tabela 4.37 mostra os valores obtidos para o filme de PP de 35,3 μm .

Tabela 4.36. Valores de espessura, dos filmes de PP de 26,7 μm , calculados pela equação 4.21

Sobreposições	Intensidades raios-X (cps)	Espessura real (μm)	Espessura calculada (μm)
1 filme	7524,05	26,7	30,8 $\pm(0,3)$
2 filmes	7521,42	53,4	31,5 $\pm(0,3)$
3 filmes	7433,00	80,1	52,5 $\pm(0,5)$
4 filmes	7262,10	106,8	93,1 $\pm(0,9)$
5 filmes	7177,43	133,5	113,2 $\pm(1,1)$
6 filmes	7078,88	160,2	136,6 $\pm(1,4)$

Tabela 4.37. Valores de espessura, dos filmes de PP de 35,3 μm , calculados pela equação 4.21

Sobreposições	Intensidades raios-X (cps)	Espessura real (μm)	Espessura calculada (μm)
1 filme	7535,42	35,3	28,2 $\pm(0,3)$
2 filmes	7466,55	70,6	44,5 $\pm(0,5)$
3 filmes	7316,62	105,9	80,1 $\pm(0,8)$
4 filmes	7142,59	141,2	121,5 $\pm(1,2)$
5 filmes	7004,90	176,5	154,2 $\pm(1,5)$
6 filmes	6853,20	211,8	190,2 $\pm(1,9)$

Nas tabelas 4.36 e 4.37 vê-se que os valores de espessuras calculadas estão um pouco distante dos valores reais de espessura. Acredita-se que tais erros ainda são provenientes da colocação dos filmes no tarugo, pois observando os valores de ambas as

tabelas nota-se que à medida que sobrepõem-se os filmes, as espessuras aproximam-se dos valores reais. Assim, diante destes resultados teve-se a idéia de confeccionar novos anéis de teflon com maiores coroas, com o intuito de prender os filmes com maior pressão. A partir daí foi realizado o terceiro teste com o filme de PP já com os ajustes necessários dos anéis de fixação.

4.9-Terceiro Teste com o PP (usando as 6 diferentes espessuras)

Com os seis filmes de PP de diferentes espessuras (22,3, 26,7, 30, 35, 35,3 e 40 μm) pode-se construir retas de calibração no novo tarugo de cobre e no tarugo de alumínio. Com as equações das retas de calibração obtidas realizaram-se teste com todos os filmes.

4.9.1-Novo Tarugo de Cobre

A figura 4.73 tem o gráfico correspondente ao novo tarugo de cobre no tempo de 100 s.

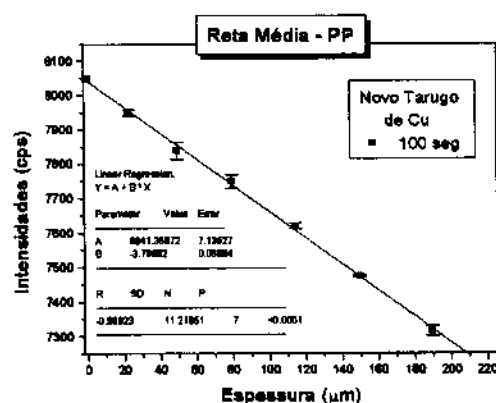


Figura 4.73. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com novo tarugo de Cu, realizadas com filme de PP em suas 6 diferentes espessuras (22,3, 26,7, 30, 35, 35,3 e 40 μm) no tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 3 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

No gráfico da figura 4.73 vê-se que a reta média possui perfil semelhante o das outras retas médias obtidas com os filmes de 30 e 22,3 μm . Mesmo utilizando-se as diferentes espessuras, os desvios foram pequenos e a reta média apresentou um coeficiente

de correlação adequado (0,99923). A equação proveniente desta reta média é dado abaixo (Eq. 4.22) :

$$Ef (\mu m) = [I(cps) - (8041 \pm 7)] / (-3,80 \pm 0,06) \quad \text{Eq.22}$$

Limite de detecção: 8,78 μm

De posse da equação 4.22 pode-se realizar teste com os 6 filmes de espessuras distintas. Para este teste irradiaram-se, por vez, sem sobreposição, os 6 tipos de filmes de PP no novo tarugo de cobre, nas mesmas condições em que a equação 4.22 foi gerada. As intensidades em cps para cada filme foram anotadas e usadas para encontrar as espessuras dos filmes. A tabela 4.38 mostra os resultados obtidos neste teste.

Tabela 4.38. Valores de espessura obtidos com a equação gerada (equação 4.22) com os seis filmes de PP no novo tarugo de cobre.

Amostras	Intensidades raios-X (cps)	Espessura do filme irradiado (μm)	Espessura calculada (μm)
Amostra 1	7979,35	22,3	16,3 ($\pm 0,3$)
Amostra 2	7937,01	26,7	27,3 ($\pm 0,5$)
Amostra 3	7969,83	30,0	18,7 ($\pm 0,3$)
Amostra 4	7957,27	35,0	22,1 ($\pm 0,4$)
Amostra 5	7900,89	35,3	36,8 ($\pm 0,6$)
Amostra 6	7893,15	40,0	38,9 ($\pm 0,6$)

A tabela 4.38 mostra que somente as amostras 2 e 5 tiveram os valores de espessuras, calculadas pela equação 4.22, próxima aos valores de espessuras reais. Se forem considerados os erros entre parênteses, o valor encontrado para a amostra 6 pode ser considerado também próximo ao verdadeiro. As demais amostras apresentaram valores bem diferentes do original e possivelmente isto ocorre por causa da não uniformidade que filmes desta natureza possuem, conforme dito anteriormente neste trabalho. Deste modo, pode ter sido coletado para medida de espessura partes das folhas de PP em locais diferentes e conseqüentemente com variação de espessura. Evidências disto podem ser encontradas ao analisar os valores de espessuras calculadas com tarugo de alumínio, pois as

mesmas amostras problemáticas aqui tiveram comportamento semelhante no estudo com este.

4.9.2-Tarugo de Alumínio

As figuras 4.74 e 4.75 mostram os resultados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com os filmes de PP sobrepostos.

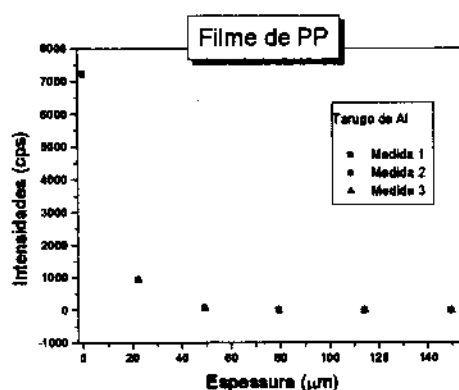


Figura 4.74. Gráfico mostrando os dados obtidos na irradiação do tarugo de alumínio com o filme de PP em suas 6 distintas espessuras (22,3, 26,7, 30, 35, 35,3 e 40 μm) no tempo de 100 s, em 3 replicatas da medida (Condições de irradiação conforme tabela 3.5).

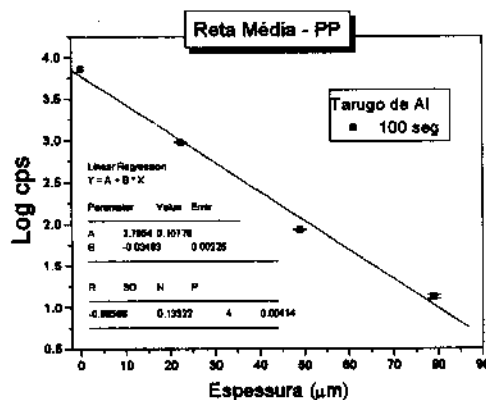


Figura 4.75. Gráfico mostrando a reta média encontrada para todas as irradiações, com o tarugo de Al, realizadas com filme de PP em suas 6 diferentes espessuras (22,3, 26,7, 30, 35, 35,3 e 40 μm) no tempo de 100 s. As barras em cada ponto revelam os desvios padrão encontrados em 3 replicatas das medidas (Condições de irradiação conforme tabela 3.4).

Conforme vê-se no gráfico da figura 4.74, a curva obtida com o tarugo de alumínio mostra que somente os filmes de 22,3 μm e, em seguida somado com o de 26,7 μm , foram suficientes para atenuar a intensidade ao máximo. Esse perfil é também semelhante ao encontrado nos gráficos anteriores. Em decorrência da alta sensibilidade da técnica, construiu-se a reta de calibração com apenas 4 pontos de acordo com a figura 4.75. Através desta reta obteve-se a equação 4.23 abaixo:

$$E_f (\mu\text{m}) = [\text{Log } I(\text{cps}) - (3,7 \pm 0,1)] / (-0,035 \pm 0,002) \quad \text{Eq. 4.23}$$

Limite de detecção: 0,14 μm

De posse da equação 4.23 realizou-se teste de verificação de espessura dos filmes da mesma forma que no novo tarugo de cobre. Os resultados estão listados na tabela 4.39.

Tabela 4.39. Valores de espessura obtidos com a equação gerada (equação 4.23) com os seis filmes de PP no tarugo de alumínio.

Amostras	Intensidades raios-X (cps)	Espessura do filme irradiado (μm)	Espessura calculada (μm)
Amostra 1	936,99	22,3	20,8 ($\pm 1,3$)
Amostra 2	610,30	26,7	26,2 ($\pm 1,6$)
Amostra 3	907,27	30,0	21,2 ($\pm 1,4$)
Amostra 4	646,23	35,0	25,5 ($\pm 1,7$)
Amostra 5	284,80	35,3	35,5 ($\pm 2,3$)
Amostra 6	270,50	40,0	36,4 ($\pm 2,5$)

Observando-se os valores de espessura calculados mostrados na tabela 4.39, vê-se que as amostras 2 e 5 possuíam valores de espessuras bastante semelhantes aos valores reais da mesma forma que encontrado no novo tarugo de cobre. Aqui também, se considerados os erros, o valor encontrado para a amostra 6 fica próxima do valor real, como também a amostra 1. Como pode ser visto, as amostras problemáticas no estudo com o novo tarugo de cobre foram as mesmas encontradas com o tarugo de alumínio, evidenciando o que foi dito anteriormente.

Outro fato observado na análise dos dados é o crescimento dos erros à medida que as espessuras aumentam. Isto ocorre em virtude do que pode ser visto no gráfico da figura

4.71, ou seja, altas espessuras possuem atenuações grandes e conseqüentemente as intensidades ali obtidas estão próximas ao desvio padrão do tarugo.

4.10-Avaliação do Método de Medida de Espessura

O método estudado, bem como as equações propostas neste trabalho, não estão prontas para serem usadas em uma análise real de medida de espessura. Obviamente para que as equações propostas neste método venham a ser colocadas em prática, vários fatores devem ser considerados, dentre eles:

- as equações somente funcionaram com filmes idênticos àqueles que as geraram. Mudanças, ainda que pequenas na composição do filme, como aumento da concentração de um aditivo orgânico ou inorgânico, pode acarretar em erros. No caso do filme de PP trabalhou-se sempre com o mesmo tipo de filme, por isso os resultados dos testes foram satisfatórios.
- as condições do aparelho não devem variar em muito no dia da medida; deste modo, estas equações funcionaram apenas para o equipamento usado.
- quanto maior for o ajuste do filme ao tarugo, menor serão os erros e desvios; deste modo, pode-se obter uma nova reta de calibração e conseqüentemente uma nova equação de medida se estes ajustes forem realizados.

CAPÍTULO V

5.CONCLUSÕES

Os vários estudos realizados neste trabalho permitiram mostrar que o método de medida proposto é rápido. A precisão e a exatidão dos dados como pode ser visto é dependente de vários fatores intrínsecos à medida. Alguns destes fatores puderam ser amenizados, como a construção de um novo porta-medidas, ou seja, um novo tarugo onde os filmes tiveram maior fixação com anéis de teflon. Este ajuste pode levar aos bons resultados mostrados nos testes realizados com o PP. Outra otimização da técnica foi o uso do tarugo de alumínio em filmes constituídos de elementos leves, com isto contornando o problema da baixa atenuação de intensidade.

Para os filmes poliméricos PP, PE, PET e Celofane, os quais possuem baixa sensibilidade em virtude de possuírem elementos leves em sua composição, a utilização do tarugo de alumínio pode aumentá-la, evidenciando alto potencial para medir filmes com espessuras da ordem de nanômetros. Já para os filmes de PVC e de PTFE o tarugo de cobre apresentou os resultados mais adequados em todos os parâmetros analíticos. O filme metálico de alumínio, usando os tarugos de cobre e chumbo, foi o que apresentou os melhores resultados em termos de sensibilidade e correlação dos dados.

Os adequados valores de coeficientes de correlação das retas obtidas em todos os dados experimentais e os baixos desvios obtidos nas equações propostas para cada filme em cada tarugo mostraram que a técnica é viável e promissora.

CAPÍTULO VI

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.K.G. de Boer; J.G. Leenaers; W.W. van den Hoogenhof; "Glancing-Incidence X-Ray Analysis of Thin-Layered Materials: a Review", *X-Ray Spectrometry*, 24, 91-102, 1995.
- [2] M. Tammenmaa; I. Yliruokanen; M. Leskela; L. Niinisto; "Simultaneous Determination of Cerium-Activated Alkaline Earth Metal Sulfide Films by X-Ray Fluorescence Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 195, 351-355, 1987.
- [3] M.Textor; M. Amstutz; "Surface Analysis of Thin Films and Interfaces in Commercial Aluminium Products", *Analytica Chimica Acta*, 297, 15-26, 1994.
- [4] S. Lehto; L. Niinisto; I. Yliruokanen; "Determination of Lead Concentration and Film Thickness in Electroluminescent Calcium Sulfide Thin Films by X-Ray Fluorescence", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 608-611, 1993.
- [5] W. Baumann; K. Weise; G. Marx, "Investigation of Carbonaceous Insulating Films by Electron Beam X-Ray Microanalysis", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 143-144, 1994.
- [6] T. C. Huang; "Thin-Film Characterization by X-Ray Fluorescence", *X-Ray Spectrometry*, 20, 29-33, 1991.
- [7] R. Klockenkamper; A. von Bohlen; "Determination of the Critical Thickness and the Sensitivity for Thin-Film Analysis by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry", *Spectrochimica Acta*, 44B, 5, 461-469, 1989.
- [8] A. N. Masi; R. A. Olsina; "Preparation of Thin Films with Loaded Resins for the Preconcentration and Determination of Rare Earth Elements by X-Ray Fluorescence Spectroscopy", *X-Ray Spectrometry*, 25, 221-224, 1996.
- [9] M. Mayr; J. Angeli; M. Pimminger; D. Paesold; "Determination of Thickness Distribution and Composition of Thin Coatings by EPMA: Application in the Field of Steel Sheet Production", *Mikrochim. Acta*, II, 231-242, 1990.
- [10] B. E. Artz, J. L. Bomback; "X-Ray Fluorescence Analysis of Silver and Palladium Film Thicknesses on Silicon Solar Cells", *X-Ray Spectrometry*, 11, 2, 1982.
- [11] D. Laguitton; "Mass Thickness Measurement of Pure Element Films by X-Ray Fluorescence Spectroscopy", *X-Ray Spectrometry*, 6, 4, 1977.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [12] E. A. Oliveira., "Medida de Espessura de Filmes Finos com Interferômetro de Haidinger", Tese de Mestrado, Instituto de Física, UNICAMP, 1-7, 1987.
- [13] D. E. Leyden, "Fundamentals of X-Ray Spectrometry as Applied to Energy-Dispersive Techniques", Tracor X-ray, Mountain View, California, 1984.
- [14] E. P. Bertin, "Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis", Plenum Publishing Corporation, New York, 1975.
- [15] C. Vázquez, D. V. de Leyt, J. A Riveros; "Absolute Method for Determination of Metallic Film Thickness by X-Ray Fluorescence", *X-Ray Spectrometry*, 17, 43-46, 1988.
- [16] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 71st edition, 1991.
- [17] D. A. Skoog; D. M. West; F. J. Holler; "Fundamentals of Analytical Chemistry", 7th ed., Saunders College Publishing, 1996.
- [18] D. A. Skoog; J. J. Leary; "Principles of Instrumental Analysis", 4a ed., Saunders College Publishing, 7, 1992.
- [19] R. A. Couture, "Sample Transparency Effects in Tin Determination by X-Ray Fluorescence", *X-Ray Spectrometry*, 22, 92-96, 1993.
- [20] J. R. Evans, J. C. Jackson, "Determination of Tin in Silicate Rocks by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry", *X-Ray Spectrometry*, 18, 139-141, 1989.