

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física



**Análise de Bijuterias Banhadas a Ouro através de PIXE e
RBS**

Ivanessa da Silveira Almansa

Novembro de 2015

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física



Análise de Bijuterias Banhadas à Ouro através de PIXE e RBS

Ivanessa da Silveira Almansa

Trabalho de conclusão de curso, realizado sob a orientação do Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias, apresentado ao Instituto de Física da UFRGS, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física- Pesquisa Básica.

Novembro de 2015.

“Nothing happens in contradiction to nature,
only in contradiction to what we know of it.”

The X-Files

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer meus pais, Ivo e Eni, e meu irmão, Dhamens, pelo apoio que me deram durante toda graduação.

Queria agradecer meu orientador, Prof. Johnny, pela paciência e dedicação durante a orientação.

Ao professor Luis Gustavo pela ideia do trabalho.

À equipe do Laboratório de Implantação Iônica IF-UFRGS pelo suporte durante o trabalho, especialmente Tatiele e o Dêiverti pela ajuda com as medidas do PIXE, Masahiro pela ajuda com SIMNRA e a Cláudia pela paciência e dedicação com ensinamentos sobre o PIXE e o acelerador Tandetron.

Aos meus colegas de curso, especialmente Anna e Felipe que acompanharam desde o início do curso e sempre me apoiaram.

Às minhas amigas que estiveram sempre ao meu lado, Paloma, Aline, especialmente por ter me ajudado com a revisão do texto, e a Júlia, particularmente por ter conseguido duas bijuterias para o trabalho.

Muito obrigada.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - TÉCNICAS ANALÍTICAS	15
3.1 PIXE	15
3.1.1 <i>Princípios Básicos</i>	16
3.1.2 <i>Radiação de Fundo</i>	16
3.1.3 <i>Calibração</i>	18
3.1.4 <i>Obtenção das concentrações elementares</i>	18
3.1.5 <i>Limite de Detecção</i>	19
3.1.6 <i>Precisão e Acurácia</i>	19
3.2 RBS	20
3.2.1 <i>Princípios da técnica</i>	20
3.2.2 <i>As análises dos dados de RBS</i>	22
4. EXPERIMENTAL	24
4.1 Aceleradores eletrostáticos	24
4.2 A câmara de PIXE	26
4.3.2 <i>Detector de Si(Li)</i>	27
4.4 Amostras	28
4.4.1 <i>Características</i>	28
4.4.2 <i>Preparação</i>	29
4.5 Medidas e Análise	30

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1 Resultados do PIXE.....	31
5.2 Resultados do RBS	39
6. CONCLUSÃO	43
Referências Bibliográficas	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:Princípio básico da técnica de PIXE. Em (a) um feixe de prótons provoca emissão de um elétron da camada K de um átomo de cálcio. Em (b) são mostrados dois possíveis modos de preenchimento da vacância, bem como o raios-x emitidos. [6]	16
Figura 2:Retroespalhamento do projétil pelo alvo [9].	21
Figura 3:Ilustração do equipamento com seus principais componentes. [9]	25
Figura 4: Mostra dois exemplos de como as amostras foram separadas.	30
Figura 5: Espectros de PIXE comparativos das bijuterias 1, 2 e 3(6 primeiras amostras).	32
Figura 6: Espectro de PIXE da bijuteria 4 (amostra 7).	33
Figura 7: Espectro de PIXE da bijuteria 5 (amostra 8)	34
Figura 8: Espectro de PIXE das bijuterias6 e 9.	35
Figura 9:Espectro de PIXE das bijuterias 7 e 8, amostras 10 e 11	37
Figura 10: Gráfico que indica o número de vezes que cada elemento é observado nas amostras nas bijuterias.	38
Figura 11: Espectro de RBSpara amostra 2.....	40
Figura 12: Espectro de RBS para a amostra 8.....	41
Figura 13: Espectro de RBSpara amostra 4.....	41
Figura 14: Espectro de RBSpara amostra 5.....	42

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Identificações e detalhes das amostras de bijuterias usadas neste trabalho	29
Tabela 2: Concentração elementar das bijuterias 1, 2 e 3.	33
Tabela 3: Concentração elementar da bijuteria 4.....	34
Tabela 4: Concentração elementar da bijuteria 5.....	35
Tabela 5: Concentrações de elementos das bijuterias 9, amostras 12 e 13.	36
Tabela 6: Concentrações de elementos da bijuteria 6, amostra 9.....	36
Tabela 7: Concentrações de elementos da bijuteria 9, amostra 14.....	36
Tabela 8:Concentrações dos elementos das bijuterias 7 e 8, amostras 10 e 11	37
Tabela 9: Preço aproximado dos metais por quilograma	39
Tabela 10: Resumo dos resultados obtidos pelo PIXE e RBS.	43

LISTA DE SÍMBOLOS

PIXE	<i>Particle-induced X-ray emission</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
ppm	partes por milhão
MV	mega volt
eV	elétrons-volts
keV	quilo elétrons-volts
ng/m ²	nano grama por metro ao quadrado
mb	milibar
μm	micrometro
nA	nano ampère
K	fator cinemático
E ₀	energia antes da colisão
E ₁	energia depois da colisão
σ	seção de choque de espalhamento
Z ₁	número atômica do projétil
Z ₂	número atômico do alvo
Θ	ângulo de espalhamento
He	hélio
Si(Li)	silício dopado com Lítio
HPGe	germânio ultrapuro

RESUMO

O trabalho consiste em verificar a presença de ouro e outros elementos em bijuterias supostamente banhadas à ouro através do auxílio das técnicas de PIXE (*Particle- Induced X-ray Emission*) e RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*). Foram analisadas bijuterias do tipo pingente, brinco e pulseira que totalizaram nove bijuterias. Destas, foram confeccionadas 14 amostras diferentes.

Com a técnica de RBS foi determinada a espessura do filme de ouro e como os elementos que a constituem estão dispostos nas camadas destes filmes. Já a técnica de PIXE foi utilizada para determinar os elementos presentes nas amostra se suas respectivas quantificações.

Apesar da diferença de preços entre as bijuterias, aproximadamente de R\$4,00 a R\$15,00, observou-se que elas apresentavam uma composição semelhante de elementos e uma pequena variação na quantidade de ouro presente na amostra.

ABSTRACT

This work aims at the quantification of gold and other elements present in jewelry coated with gold. This was achieved with the help of ion beam techniques like PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) and RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). The analyses were performed in different types of jewelry: pendant, earring and bracelet. In total, nine different jewelry was analyzed, from which fourteen the number of samples were crafted.

With the RBS technique was determined the thickness of the gold film and how the elements are distributed within the sample. PIXE was used to determine the elements present in the samples and their concentration.

Despite the difference in the price of the jewelry found in the market, all of them have similar composition. However, there was a small variation in the amount of gold present in the samples.

1. INTRODUÇÃO

Originalmente, bijuteria é o ramo da ourivesaria ou joalheria que trabalha ligas metálicas semelhantes a ouro ou prata, assim como com pedras semipreciosas, vidro, plástico, miçangas etc. de modo a criar objetos semelhantes à joias e peças de fantasias. Atualmente, existe no mercado uma variedade muito grande desses produtos, que devido ao seu baixo custo, são de fácil acessibilidade.

Existe uma confusão conceitual, quanto a diferença entre o uso dos termos semijóias e bijuterias. As semijóias também são conhecidas como “folheadas”, pelo fato de receberem um banho de material nobre, o que torna o seu preço agregado maior. As bijuterias são normalmente produzidas com metais de baixa fusão, como o estanho ou chumbo, além de níquel e outros metais pesados[1], que não agregam valor ao produto, tornando o mesmo muito barato. Entretanto, em muitos locais de venda, encontram-se produtos de baixíssimo custo que possuem a denominação de bijuteria folheada. Quando se analisa a linguagem informal, o termo bijuterias folheadas, apesar de não encaixar em nenhuma das denominações anteriores, refere-se às bijuterias que levam apenas um banho de metal nobre (em geral, ouro), enquanto que as semijóias folheadas referem-se aos produtos que recebem diversas camadas de ouro.

As bijuterias folheadas ou banhadas à ouro são produzidas através de processos químicos como a eletrodeposição, no qual é depositado uma camada de ouro sobre substrato de ligas metálicas. O ouro é um metal de transição utilizado em objetos decorativos e jóias desde a antiguidade. É um elemento nobre, com alto custo de mercado, utilizado como padrão monetário em muitos países. Portanto, em razão do baixo preço das bijuterias banhadas à ouro, há uma certa incerteza quanto à sua composição. Além disso, muitos são os relatos sobre o aparecimento de alergias em usuários de bijuterias banhadas à ouro.

O aparecimento de alergias provocadas pela utilização de bijuterias folheadas é um assunto que tem ganhado grande destaque na mídia, atualmente. Estudos recentes indicam que o níquel (Ni) é um dos maiores responsáveis pela incidência de reações alérgicas nos usuários desses acessórios [2,3].

A partir destas observações, torna-se importante a realização de um estudo que determine os elementos que constituem as bijuterias banhadas à ouro.

Para a realização deste estudo, foram utilizadas técnicas analíticas baseadas em feixes iônicos, PIXE e RBS, que serão descritas de forma detalhada nos itens a seguir.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- Determinar a composição elementar das bijuterias banhadas à ouro;
- Quantificar as concentrações dos elementos encontrados;
- Uma vez constatada a presença de ouro na amostra, verificar que este não é proveniente de lixo eletrônico, já que deste modo teria seu preço reduzido.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - TÉCNICAS ANALÍTICAS

Técnicas baseadas em feixes de íons são amplamente utilizadas para a modificação, caracterização e análise de materiais. Uma das motivações para o constante desenvolvimento e aplicação destas técnicas parte de uma característica muito relevante: a alta sensibilidade, que permite quantificar elementos presentes na amostra na ordem de partes por milhão (ppm).

A aplicação de técnicas de feixes de íons na análise de materiais tem uma grande vantagem se comparada com outras técnicas analíticas. A principal se refere à preparação de amostras. De forma geral, as amostras não precisam de preparação ou diluição. Basta que sejam sólidas, auto-suportantes ou que possam ser fixadas em um suporte e levadas à câmara de vácuo. Além disso, as análises realizadas por feixes iônicos são não-destrutivas, ou seja, uma amostra analisada com feixes de íons (PIXE e RBS) pode ser utilizada em outras análises.

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas analíticas baseadas em feixes iônicos energéticos: a técnica de emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE); e a técnica de espectroscopia de espalhamento Rutherford (RBS). [4]

3.1 PIXE

PIXE (*Particle-Induced x-ray emission spectrometry*) é uma técnica analítica fundamentada na emissão de raios X característicos induzidos pela colisão de partículas carregadas em altas energias (da ordem de MeV). A técnica permite medir quantitativamente concentrações dos elementos até o limite de uma parte por milhão.

3.1.1 Princípios Básicos

Quando uma partícula carregada incide sobre uma amostra, ela interage por meio da interação Coulombiana com os elétrons das camadas mais internas dos átomos. Nesse processo, os átomos da amostra são excitados, fazendo com que elétrons sejam arrancados, criando vacâncias. Para que os átomos voltem a seu estado de menor energia, ocorre o preenchimento dessas vacâncias por elétrons de camadas mais internas. Quando o elétron da camada mais interna preenche a vacância, pode haver a emissão de raios X característicos. O nome característico é devido à energia liberada que depende da diferença de energia entre as camadas. Como cada elemento tem um arranjo específico das camadas eletrônicas específicas, pode-se identificar os elementos emissores de tal energia. O espectro de energia dos raios X é constituído por um contínuo (*background*), juntamente com os picos de raios X característico dos átomos que constituem a amostra [5]. A Figura 1 mostra um esquema de indução de raios X por prótons.

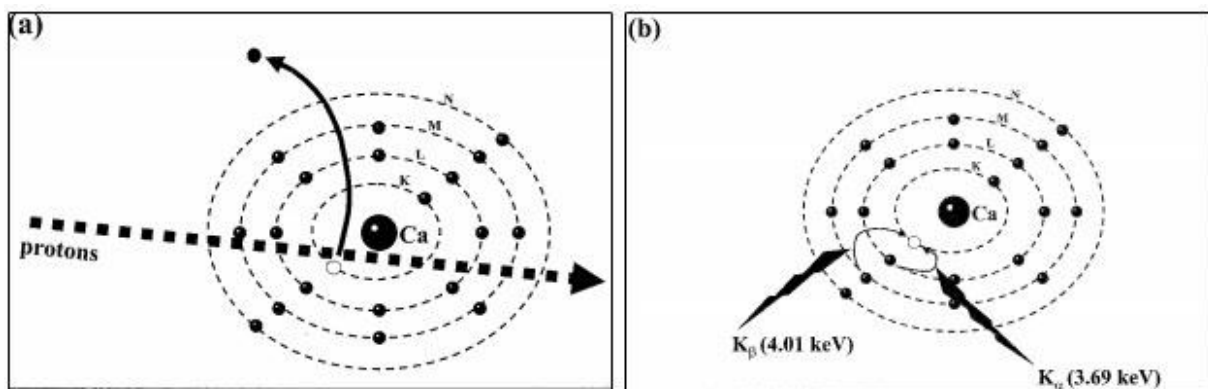


Figura 1:Princípio básico da técnica de PIXE. Em (a) um feixe de prótons provoca emissão de um elétron da camada K de um átomo de cálcio. Em (b) são mostrados dois possíveis modos de preenchimento da vacância, bem como o raios X emitidos. [6]

3.1.2 Radiação de Fundo

O processo de emissão de raios X característicos tem interferência de outros processos. O espectro destes apresenta, em geral, uma perturbação devido à

radiação de fundo (*background*). Esta radiação pode ser classificada em dois tipos: radiação natural e radiação induzida.

A **radiação natural** inclui tanto os raios cósmicos como toda radiação proveniente de materiais radioativos presentes na amostra ao redor do detector (incluindo as paredes e o ar). Esta radiação é reduzida se o detector for blindado. No Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, o detector é protegido com uma cápsula de alumínio que ajuda na blindagem de radiações de baixa energia [7].

A **radiação induzida** engloba qualquer processo relacionado com os íons incidentes na amostra. Inicialmente, o íon incidente pode sofrer diversos espalhamentos nos constituintes internos do acelerador como, por exemplo, colimadores que definem a forma e o tamanho do feixe. Pode ocorrer também o espalhamento em outros elementos dentro da própria câmara de reações. Esses espalhamentos podem gerar a produções de raios X que podem ser detectados. No IF-UFRGS, esta radiação foi minimizada com revestimento de folhas Kapton de 27 micrômetros na câmara de reações e, concomitantemente, colocando-se colimadores de carbono após a última fenda antes da câmara.

Outro tipo de radiação induzida é a **radiação de freamento (*bremstrahlung*)**, que surge quando uma partícula carregada sofre algum tipo de desaceleração. No processo de interação íon-matéria, o íon perde energia ao longo de sua trajetória no material, sendo freado constantemente. Ao mesmo tempo, os elétrons secundários são emitidos dos átomos constituintes da amostra. Tanto o íon que está sendo desacelerado quanto os elétrons secundários emitem radiação. A contribuição do íon incidente pode ser considerada desprezível, mas a radiação de freamento emitida pelos elétrons secundários pode constituir uma fração apreciável da intensidade do espectro observado para energias abaixo de 10 keV. Em geral, todos os espectros de PIXE apresentaram raios X característicos, sobrepostos à radiação de freamento. A razão entre a intensidade desses raios X característicos com as respectivas radiações de fundo está diretamente relacionada com sensibilidade da técnica [5,6].

3.1.3 Calibração

Os experimentos de PIXE envolvem dois tipos de calibração que necessitam de alvos padrões cujos elementos e a suas concentrações sejam conhecidos. Os dois tipos de calibração são: a calibração em energia, que permite a caracterização elementar, e a calibração quantitativa (ou padronização), que permite análises quantitativas dos elementos.

I. **Calibração em energia** – A amplitude (em volts) de um pulso gerado por uma radiação incidente no detector de raios X é proporcional à energia da radiação incidente. Portanto, um pulso digitalizado no computador está diretamente relacionado à sua energia. Em geral, a relação entre posição do fotopico e sua energia é linear, sendo que a não linearidade pode significar mau funcionamento do equipamento.

II. **Calibração quantitativa** – A padronização, em geral, é realizada através da comparação de espectros medidos com espectros de alvos padrões selecionados. Neste caso, os fatores geométricos envolvidos no experimento são incluídos nos chamados fatores de padronização H [5].

3.1.4 Obtenção das concentrações elementares

O principal objetivo ao se processar os espectros de raios X é determinar com precisão as áreas de vários picos desses raios X de uma determinada amostra [5].

Com a técnica de padronização podemos converter essas áreas em concentrações elementares. O programa utilizado, neste trabalho, para realizar a análise quantitativa dos espectros de raios X característicos de uma dada amostra foi o GUPIXWIN, que pode ser visto como um programa dos mais poderosos e abrangentes para este tipo de análise [6].

Com relação à análise, um ajuste simultâneo de todos os picos, pelo método de mínimos quadrados é realizado. Para que isso seja feito, é preciso conhecer a

função resposta do detector, bem como a forma do espectro de fundo e a calibração do sistema de aquisição dos dados. A conversão da área dos picos em concentrações elementares ocorre através do fator de padronização H. para a determinação do fator H, padrões são irradiados em determinadas condições experimentais que são mantidas para o experimento propriamente dito. Portanto, o valor do fator H está diretamente relacionado com fatores geométricos do arranjo experimental utilizados nas irradiações. [6]

A base de dados do GUPIXWIN contém informações sobre as energias das linhas de raios X e intensidades relativas, seções de choques de produção de raios X, largura das lorentzianas, poder de freamento e fatores de atenuação para todos os materiais, densidade e peso atômico dos elementos e seção de choque dos elementos [7].

O programa fornece as concentrações em duas unidades diferentes, dependendo do tipo de amostra. Para amostras finas, onde o feixe praticamente não perde energia, a concentração elementar é dada em ng/m^3 , enquanto que para amostras grossas, onde o feixe perde praticamente toda a sua energia, a concentração é dada em ppm.

3.1.5 Limite de Detecção

O limite de detecção é um parâmetro que depende tanto do sistema de detecção, quanto da amostra em questão. O limite de detecção é calculado a partir de três desvios-padrão da área de fundo na região do fotopico em questão. Desta forma, cada elemento da amostra apresentará um limite de detecção diferente dos outros elementos [6].

3.1.6 Precisão e Acurácia

De um modo geral, diversos fatores podem influenciar na acurácia dos resultados obtidos pelo PIXE. Exemplos desses fatores são: a preparação da amostra (grau de homogeneidade e suavidade), a natureza e homogeneidade dos padrões, a geometria definida pelos fatores do feixe-amostra-detector, a medida de

carga, a eficiência, a função resposta do detector, o ajuste do espectro, a correção dos efeitos de matriz e banco de dados utilizados na quantificação.

Da mesma forma, a precisão ou reprodutibilidade das medidas realizadas pelo PIXE também podem ser afetadas por alguns fatores, como por exemplo, a energia do feixe, a posição da amostra e a integração da corrente. Portanto, a estabilidade desses parâmetros deve ser constante e monitorada periodicamente para garantir o mínimo de variabilidade nas medidas.

3.2 RBS

A técnica de RBS é um procedimento não destrutivo, utilizado, em geral, para determinar composição de sólidos, bem como, bem como a presença de possíveis impurezas presentes nos mesmos. Além disso, é bastante utilizada como ferramentas para estimar a espessura de filmes e camadas em diversos materiais.

A proporção do número de íons retroespalhados pelos átomos na região próxima à superfície dos materiais permite a identificação de suas massas atômicas e a determinação da distribuição dos elementos no alvo em função da profundidade.

A sensibilidade da técnica vai de alguns por cento para elementos atômicos leves até 10 partes por milhão para elementos pesados.

3.2.1 Princípios da técnica

A técnica consiste em incidir um feixe de partículas α (núcleos de He) perpendicularmente na amostra e detectar as partículas retroespalhadas.

Para aplicação desta técnica, é preciso partículas carregadas sendo aceleradas por aceleradores de partículas. O feixe de partículas entra na câmara de espalhamento, onde interage com amostra a ser analisada. Usando um detector de estado sólido, as partículas retroespalhadas são detectadas, gerando um sinal elétrico. Este sinal é amplificado e processado, e em seguida estes sinais são digitalizados na forma de espectro [7].

A análise dos espectros de RBS depende de quatro parâmetros físicos: o fator cinemático (K), a seção de choque de espalhamento (σ), a seção de choque de freamento e o *stragglng* [6,7], que são discutidos a seguir.

- i. O fator cinemático (K) é um valor tabelado que depende da combinação íon-átomo do alvo. Refere-se à energia transferida pelo projétil ao alvo no espalhamento e, pode ser definido como, a razão entre a energia do projétil depois da colisão (E_1) e a energia antes da colisão (E_0), conforme está representado na Equação 1. Os parâmetros envolvidos no retroespalhamento estão representados, esquematicamente, na Figura 2.

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (1)$$

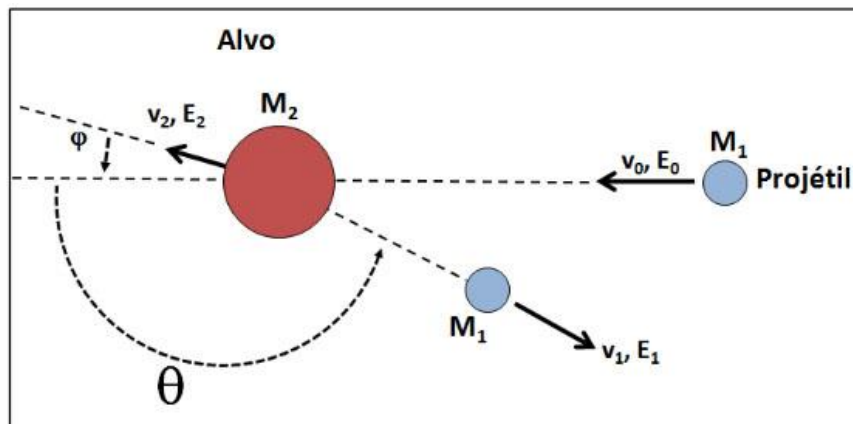


Figura 2: Retroespalhamento do projétil pelo alvo [9].

- ii. A seção de choque de espalhamento (σ) está relacionada a probabilidade de ocorrência de um espalhamento. Pode ser representada pela seção de choque diferencial de espalhamento ($d\sigma/d\Omega$). Considerando um projétil de ^4He , a seção de choque de espalhamento, é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right]^2 \quad (2)$$

onde, Z_1 é o número atômica do projétil, Z_2 é o número atômica do alvo e E_0 é a energia antes da colisão.

A partir da Equação 2, pode-se estabelecer as seguintes relações:

- A sensibilidade é a capacidade de produzir um sinal para um dado tipo de radiação e energia, e esta aumenta o seu valor à medida que θ diminui.
 - A seção de choque é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe, ou seja, quanto menor a energia do feixe, maior a sensibilidade de detecção.
 - A seção de choque é proporcional ao quadrado de Z_1 , e a sensibilidade aumenta com o aumento do Z_1 .
 - A sensibilidade aumenta com o quadrado de Z_2 , ou seja, a eficiência do experimento aumenta para alvos compostos de elementos pesados em comparação à elementos mais leves.
- iii. Seção de choque de freamento representa a perda de energia do íon ao atravessar a amostra. É através dela que podemos obter informação sobre a espessura da amostra.
- iv. *Straggling* está relacionado com as flutuações estatísticas na perda de energia, o que acaba gerando uma limitação na determinação de profundidade e na massa final.

3.2.2. As análises dos dados de RBS

A análise dos dados obtidos através das medidas de RBS ocorre através de um programa chamado SIMNRA. O SIMNRA é um programa utilizado para a simulação de espectros de retroespalhamento. O programa possibilita múltiplas simulações de espalhamento de Rutherford e não-Rutherford, reações nucleares e análise por recuo elástico. Neste trabalho foi usado para simulações de RBS [7,9].

A simulação dos espectros considera os parâmetros experimentais, por exemplo: tipo de íon incidente, energia do íon incidente, ângulos de entrada, de

saída e de espalhamento, densidade de partículas incidente, resolução em energia dos detectores, seções de choque de espalhamento, fator cinemático, etc. [6]

O programa requer também uma calibração em energia, que deve ser realizada utilizando um alvo padrão, cujas concentrações são conhecidas. A calibração é feita através de um ajuste similar ao que é feito por PIXE, já mencionado anteriormente [7].

4. EXPERIMENTAL

Nesta seção são descritas as condições experimentais, na qual este trabalho foi realizado.

4.1 Aceleradores eletrostáticos

Aceleradores eletrostáticos são equipamentos utilizados na aceleração de partículas através de uma diferença de potencial estável entre a fonte de partículas e o terminal de alta tensão. Em geral, os aceleradores são constituídos, basicamente, por uma fonte de íons, sistema de focalização de íons, um terminal de alta tensão e eletroímãs utilizados para a seleção e direcionamento do feixe iônico. A seguir, cada uma das partes que constituem um acelerador é descrita em detalhes.

i. Fontes de íons:

Os íons podem ser gerados de duas formas diferentes: através de uma fonte de íons do tipo *sputtering* de um alvo sólido, ou através de uma fonte tipo *duoplasmatron* produz H^+ a partir de um gás de hidrogênio.

ii. Sistema de Análise e Seleção de Massa

O sistema é composto por magnetos e fendas mecânicas ajustáveis os quais seleciona os íons por suas massas e os direcionam até o terminal positivo do acelerador.

iii. Sistema de Aceleração

O sistema é composto por uma série de eletrodos cilíndricos que geram no seu interior um campo elétrico uniforme. Nessa região, o feixe de íons é acelerado até uma energia desejada [8].

Os experimentos descritos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, que conta com a presença de um acelerador de íons do tipo Tandatron, que possui uma tensão termina máxima de 3MV.

Aceleradores do tipo Tandatron são caracterizados por possuir dois estágios de aceleração. Depois que os íons passam pelo sistema de análise e seleção de massas, são atraídos até um canal estreito, chamado *stripper*, que contém no seu interior gás nitrogênio, que promove a troca de carga dos íons, até então negativos, para positivos. Esses íons, agora positivos, são repelidos pelo terminal, também positivo, do acelerador, dobrando a energia alcançada no primeiro estágio de aceleração. Uma vez acelerado, o feixe de íons é direcionado às diferentes linhas de trabalho, através do sistema de deflexão e focalização.

Na Figura 3 são ilustradas as partes integrantes do acelerador Tandatron, do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

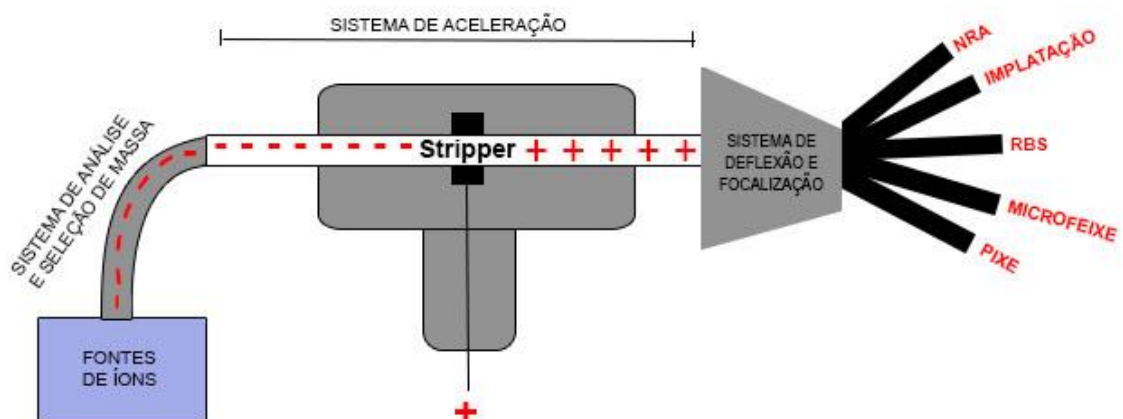


Figura 3: Ilustração do equipamento com seus principais componentes. [9]

4.2 A câmara de PIXE

A câmara de PIXE possui em seu interior dois detectores de raios X (um de silício dopado com lítio, Si(Li) e um de germânio ultra puro, HPGe), além de um canhão de elétrons(responsável por reduzir o *background*), localizado próximo ao suporte dos alvos, operando a 4,5 V.

Para a realização das medidas é necessário um vácuo de 10^{-6} mb, que é obtido através da ação de uma bomba turbo-molecular.

Conectada à câmara de reações, encontra-se uma pré-câmara, que tem a função de carregar as amostras sem quebrar o vácuo da câmara principal. Para a visualização e o correto posicionamento das amostras, é utilizada uma câmera, do tipo *webcam*.

4.3 Detectores

Todos os tipos de detectores têm a função de transformar a energia da radiação em um sinal que pode ser codificado. [9]

4.3.1 Características Gerais

4.3.1.1 Sensibilidade do Detector

A sensibilidade do detector é a capacidade de converter a energia e da radiação em um sinal. Esta sensibilidade depende dos seguintes fatores: o número atômico do material, a seção transversal do detector, ruído do detector e o material que cobre a entrada do detector.

4.3.1.2 Resposta do Detector

A resposta do detector relaciona a energia da radiação e o total da carga do sinal de saída, geralmente na forma de pulso de corrente. Está reposta deve ser

linear, caso contrário, há mau funcionamento com o detector. A quantidade de radiação depositada é refletida na carga elétrica incluída neste sinal. Quando a forma do pulso não muda de um evento ao outro, então, esta integral é diretamente proporcional à amplitude ou altura do pulso do sinal.

4.3.1.3 Eficiência do Detector:

A eficiência do detector depende da forma geométrica do detector e está definida como a fração entre os eventos que são registrados pelo detector e os eventos que são emitidos por uma fonte. Eficiência também depende do tipo de radiação, energia e o material do detector.

4.3.1.4 Resolução em Energia

A resolução de energia é o aspecto mais importante para medida da radiação incidente. É a eficácia do detector de diferenciar duas energias próximas.

A resolução é expressa em função das larguras à meia altura dos picos, pois está relacionada com a capacidade de distinguir os dos picos adjacentes.

4.3.1.5 Sistema de amplificação

No sistema de amplificação, o pulso é pré amplificado e após processado por um amplificador na forma aproximada de uma gaussiana. No computador, esse pulso é digitalizado, sendo que sua posição (canal) no espectro (histograma) depende da sua amplitude que, por sua vez, depende da energia incidente. Desta forma, podemos identificar os elementos no espectro através de uma calibração em energia. [5]

4.3.2 Detector de Si(Li)

Si (Li) são detectores de silício dopado com lítio, que possuem uma resolução de ordem de 148 eV na energia de 5,9 keV. O detector interage com os raios-x

provenientes da amostra preponderantemente através de efeito fotoelétrico e também pelo efeito Compton, onde os fótons são absorvidos e são liberados pares de elétrons-lacuna. Os elétrons produzidos neste processo são coletados dando origem a um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à energia do raio X incidente.

O detector de Si (Li) utilizado neste trabalho é da marca e2V (modelo Sirius 80), cujo cristal de Si tem uma espessura de $4,2 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$, e com uma janela de berílio com a espessura de $12 \text{ }\mu\text{m}$, em conjunto ao filtro de mylar com espessura de $346,9 \text{ }\mu\text{m}$. Este detector tem a resolução de energia de 150 eV .

A eficiência intrínseca do detector chega a alcançar cerca de 100% entre as energias 5 keV à 11 keV . Para estes valores de energias todos os fotoelétrons são absorvidos pelo detector. Esta eficiência é devido sua forma geométrica planar que maximiza área superficial de contato, por conseqüente aumenta a absorção.

4.4 Amostras

4.4.1 Características

As bijuterias utilizadas neste estudo foram adquiridas no centro de Porto Alegre, (RS, Brasil) e em *websites* que vendem produtos da China. Dados das amostras no que se refere ao tipo (brinco, pingente ou pulseira), marca, local de fabricação e preço, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Identificações e detalhes das amostras de bijuterias usadas neste trabalho

Identificação					
Bijuteria	Amostra	Tipo de Bijuteria	Marca	Pais de Fabricação	Preço (R\$)
1	1	Brinco	A	Não informado	4,90
1	2	Brinco	A	Não informado	4,90
1	3	Brinco	A	Não informado	4,90
2	4	Brinco	A	Não informado	7,90
2	5	Brinco	A	Não informado	7,90
3	6	Pulseira	A	Não informado	14,90
4	7	Pingente	B	Não informado	15,00
5	8	Brinco	B	Não informado	10,00
6	9	Brinco	C	Não informado	15,00
7	10	Brinco	D	China	5,80
8	11	Brinco	D	China	2,90
9	12	Brinco	E	Brasil	5,00
9	13	Brinco	E	Brasil	5,00
9	14	Brinco	E	Brasil	5,00

4.4.2 Preparação

Como as amostras são sólidas, o processo de preparação relativamente simples. As bijuterias banhadas à ouro foram separadas em partes e cada parte tornou-se uma amostra. Quando necessário as amostras foram cortadas de acordo com o tamanho do porta amostra e posteriormente prensadas para que ficassem planas. Um exemplo das partes das amostras que foram analisadas está representado na Figura 4.

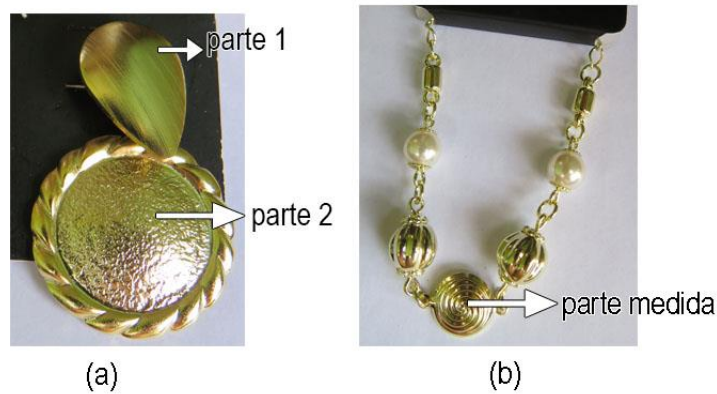


Figura 4: Mostra dois exemplos de como as amostras foram separadas.

4.5 Medidas e Análise

As medidas de PIXE foram realizadas utilizando um feixe de prótons de 2 MeV, durante 600 segundos, utilizando uma corrente igual ou inferior a 0,1 nA.

Já as medidas de RBS foram realizadas utilizando um feixe de partículas (He^+) , com energia de 3 MeV. Para a calibração em energia do RBS, foi utilizado um padrão de ouro.

As análises das amostras foram realizadas através dos softwares GUPIXWIN, para as medidas de PIXE, e o software SIMNRA, para as medidas de RBS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados do PIXE

A técnica de PIXE foi utilizada para identificar e quantificar os elementos presentes em amostras de bijuterias banhadas à ouro.

Para tanto, primeiramente, foi medido uma amostra padrão cuja composição é conhecida. A equação obtida pela calibração do padrão permite que os espectros, plotados em contagens x canal, sejam convertidos em contagens x energia, o que permite a correta identificação elementar. Durante a realização deste trabalho foram utilizadas duas calibrações de padrões e a conversão de canal em energia, foi realizada segundo as equações a seguir.

$$E = 0.07984 + 0.01625 * C \quad (3)$$

$$E = 0,08276 + 0,01628 * C \quad (4)$$

Os espectros de PIXE alusivo às tres primeiras bijuterias (que totalizam 6 amostras), são apresentados na Figura 5.

Neste espectro é possível identificar a presença de Au (nas energias de 2,1; 9,7 e 11.5 keV), Ag (em 3,3 keV), Ni (em 7,48 keV), Cu (nas energias de 8,0 e 8,9 keV) e Zn (em 8,6 keV).

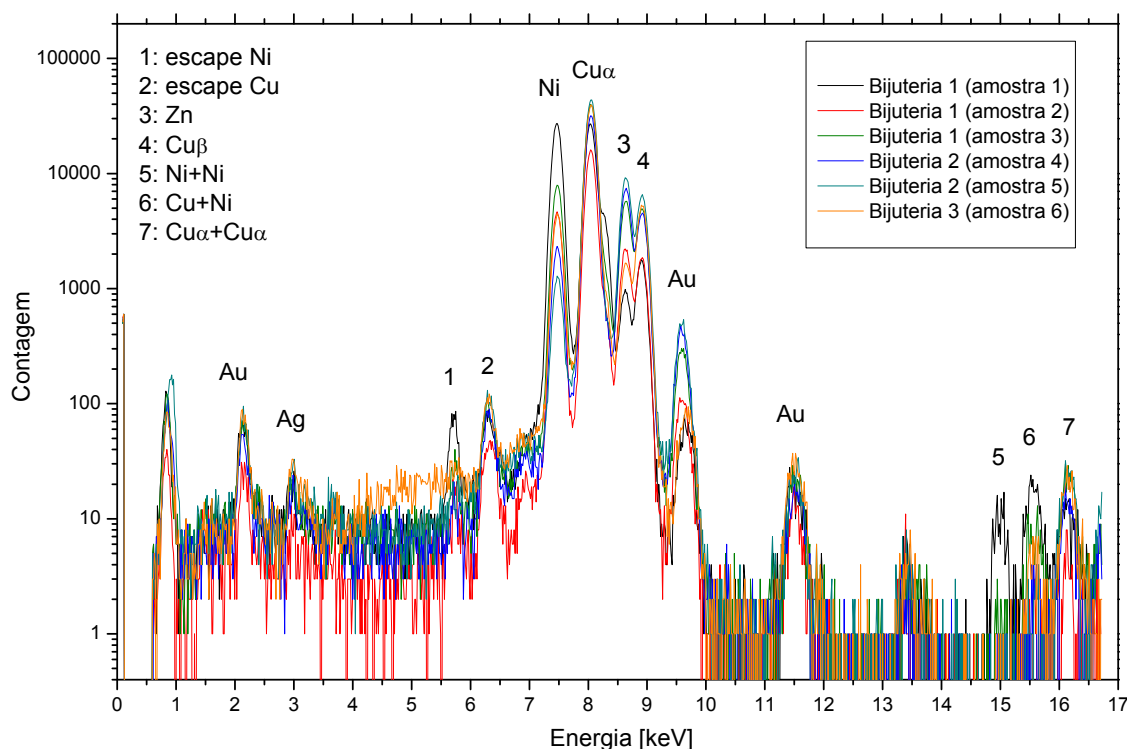


Figura 5: Espectros de PIXE comparativos das bijuterias 1, 2 e 3 (6 primeiras amostras).

Além dos picos dos elementos citados anteriormente, observa-se a presença de picos nas energias em torno de 5,7; 6,2; 15; 15,5 e 16 keV, identificados na Figura 5, através dos números 1, 2, 5, 6 e 7, respectivamente. Os picos numerados como 1 e 2 são picos denominados de *picos de escape*. O pico de escape ocorre quando a absorção fotoelétrica ocorre muito perto da superfície do detector de Si(Li). O pico de escape surge na função resposta, separado do fotopico característico do elemento, em uma energia que será igual à energia dos raios X característicos do elemento detectado, menos a energia dos raios X característicos do Si. Já os picos numerados como 5, 6 e 7 são picos conhecidos *pile-up (empilhamento)*, ou *picos soma*. Esse tipo de pico ocorre quando há uma quantidade muito grande de contagens por segundo, o tempo de resposta do detector não é suficiente e pares de eventos acabam sendo contados como um único evento [5].

Posterior à identificação dos elementos presentes nas amostras, realizou-se a quantificação destes elementos através do programa GUPIXWIN. Os resultados obtidos pelas análises encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração elementar das bijuterias 1, 2 e 3.

Elementos	Concentração (ppm)					
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Au	11945	15147	11663	11599	12925	18695
Ag	3947	8436	5665	9008	9502	13901
Ni	464869	175801	126222	42081	17401	81717
Cu	522923	733640	768646	773249	814864	897891
Zn	36172	163877	168777	246844	227262	50213

No espectro de PIXE da bijuteria 4, referente a amostra 7 e apresentado na Figura 6, observa-se a presença dos mesmos picos observados nas amostras anteriores (Au, Ni e Cu picos de escape e pile-up), exceto o 3,3 keV, indicando que nesta amostra não há prata, como nos anteriores. Além destes, há um pico em 3.6 keV, que refere-se ao elemento Sn.

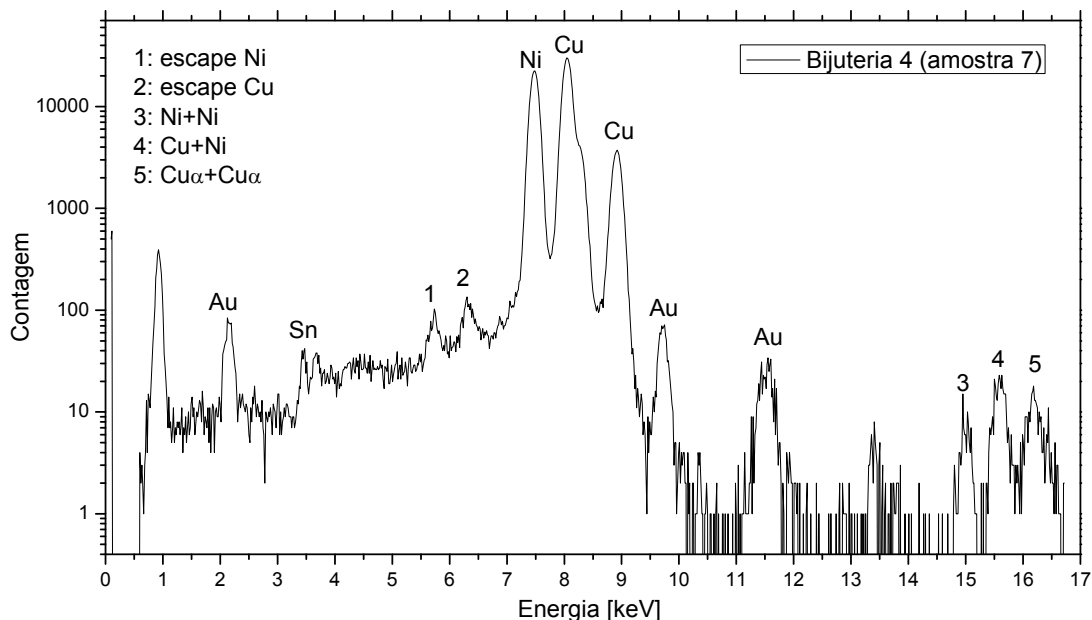


Figura 6: Espectro de PIXE da bijuteria 4 (amostra 7).

A seguir, na Tabela 3 é apresentada o resultado da análise quantitativa da bijuteria 4.

Tabela 3: Concentração elementar da bijuteria 4.

Elemento	Concentração (ppm)
	Amostra 7
Au	15416
Sn	8177
Ni	393567
Cu	598267

O espectro alusivo à bijuteria 5, apresentado na Figura 7, indica que não há a presença do Ni nem da Ag, como nos casos anteriores, mas mostra, além dos picos já identificados, um pico na energia aproximada de 1,5 keV, referente ao elemento Al (alumínio).

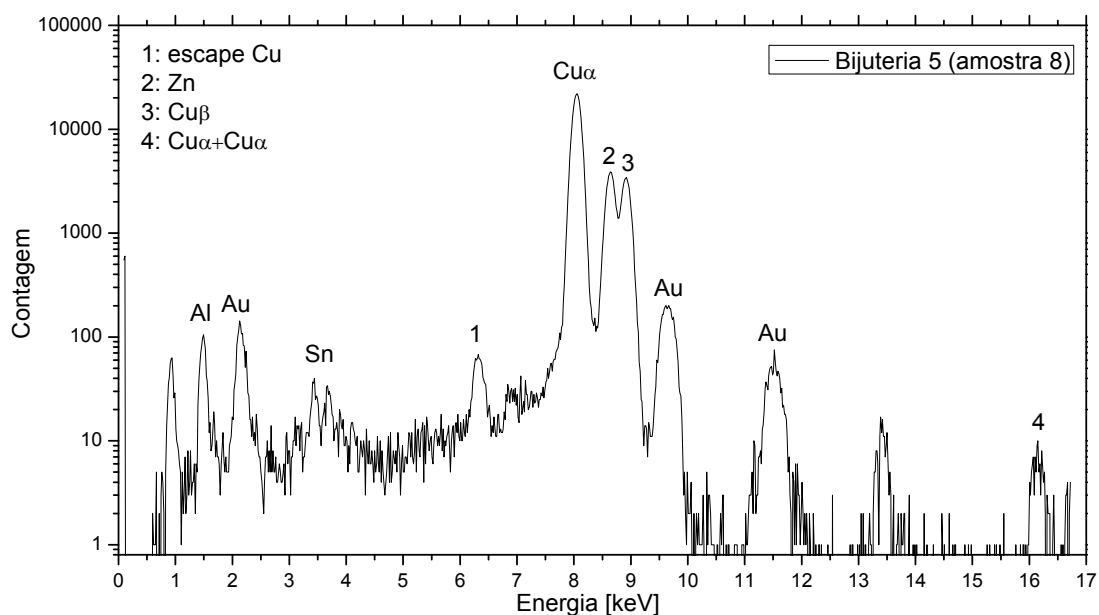


Figura 7: Espectro de PIXE da bijuteria 5 (amostra 8)

O resultado da análise quantitativa da bijuteria 5 é apresentado a seguir, na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração elementar da bijuteria 5.

Elemento	Concentração (ppm)
	Amostra 8
Al	6903598
Au	45329
Sn	24467
Cu	975315

Na Figura 8 são apresentados os espectros de PIXE das bijuterias 6 e 9 (referentes às amostras 9, 12, 13 e 14). Nota-se que em nenhuma destas amostras é identificada a presença de Al e Ag, mas como nas amostras 1 a 7, verifica-se a presença de Ni.

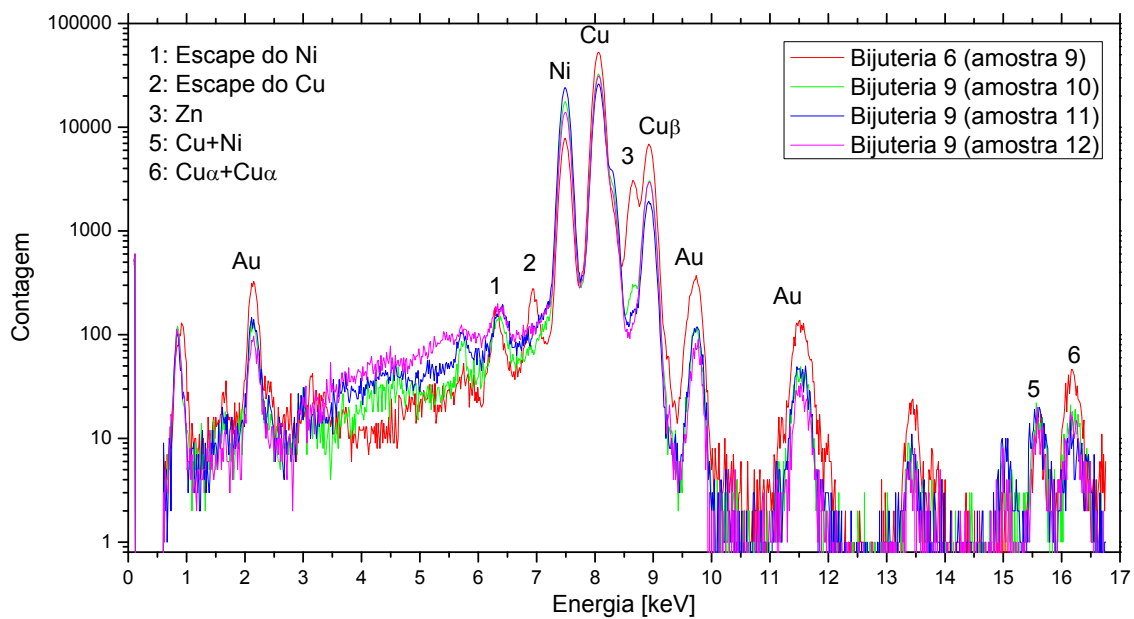


Figura 8: Espectro de PIXE das bijuterias 6 e 9.

A seguir na Tabela 5 é apresentado o resultado da análise quantitativa da bijuteria 9, amostras 12 e 13.

Tabela 5: Concentrações de elementos das bijuterias 9, amostras 12 e 13.

Elemento	Concentração (ppm)	
	Amostra 12	Amostra 13
Au	20282	23891
Ni	310340	431306
Cu	312669	539694
Zn	6277	198.2

As amostras 9 e 14, referentes à bijuteria 6 e parte da bijuteria 9 foram medidas em dois diferentes pontos, com o intuito de verificar a homogeneidade das amostras. Os resultados de concentração são apresentados nas Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6: Concentrações de elementos da bijuteria 6, amostra 9.

Elemento	Concentração (ppm)		
	Amostra 9(ppm)	Amostra 9 (ppm)	
	Ponto I	Ponto II	Amostra 9 (ppm)
Au	81826	60290	71058 ± 15228
Ni	99473	137364	11841.89 ± 26793
Cu	794651	666256	808027 ± 18916
Zn	62769	24388	43579 ± 27140

Tabela 7: Concentrações de elementos da bijuteria 9, amostra 14.

Elemento	Concentração (ppm)		
	Amostra 14(ppm)	Amostra 14 (ppm)	
	Ponto I	Ponto II	Amostra 14 (ppm)
Au	17768	17295	17532 ± 334
Ni	294346	275456	284901 ± 13357
Cu	685374	706345	695860 ± 14829
Zn	198.2	0	99,1 ± 140

Ao observar os resultados amostra 6 e amostra 14 obtivemos uma grande dispersão entre os valores do ponto I e do ponto II isso significa que não há homogeneidade nas concentrações das amostras. Este resultado é esperado já que não se deve ter um rigor na preparação das bijuterias.

Por fim, na Figura 9 são mostrados os espectros de PIXE das bijuterias 7 e 8, amostras 10 e 11. Observa-se que é semelhante ao espectro da bijuteria 5 (amostra 8), como exceção do pico de Al que não é detectado.

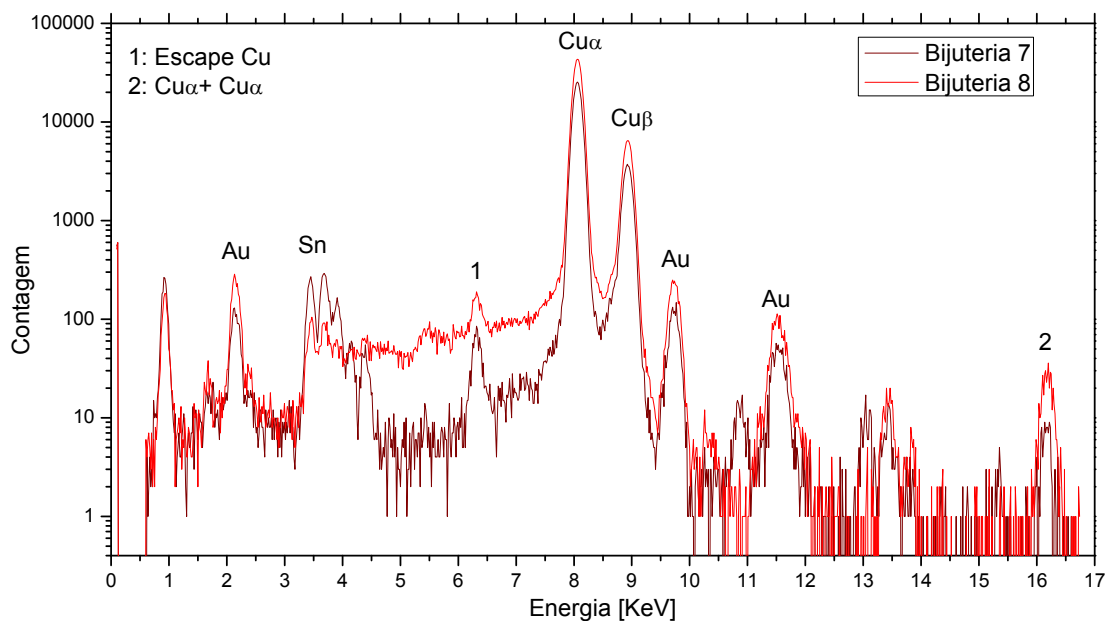


Figura 9:Espectro de PIXE das bijuterias 7 e 8, amostras 10 e 11

Os resultados das análise quantitativas das bijuterias 7 e 8, amostras 10 e 11 são mostrados a seguir, na

Tabela 8.

Tabela 8:Concentrações dos elementos das bijuterias 7 e 8, amostras 10 e 11

Elemento	Concentração (ppm)	
	Amostra 10	Amostra 11
Au	23830	1464
Sn	78459	11293
Cu	513810	244

A seguir, na Figura 10 são representados graficamente os elementos identificados por PIXE em todas as amostras, de acordo com a sua incidência.

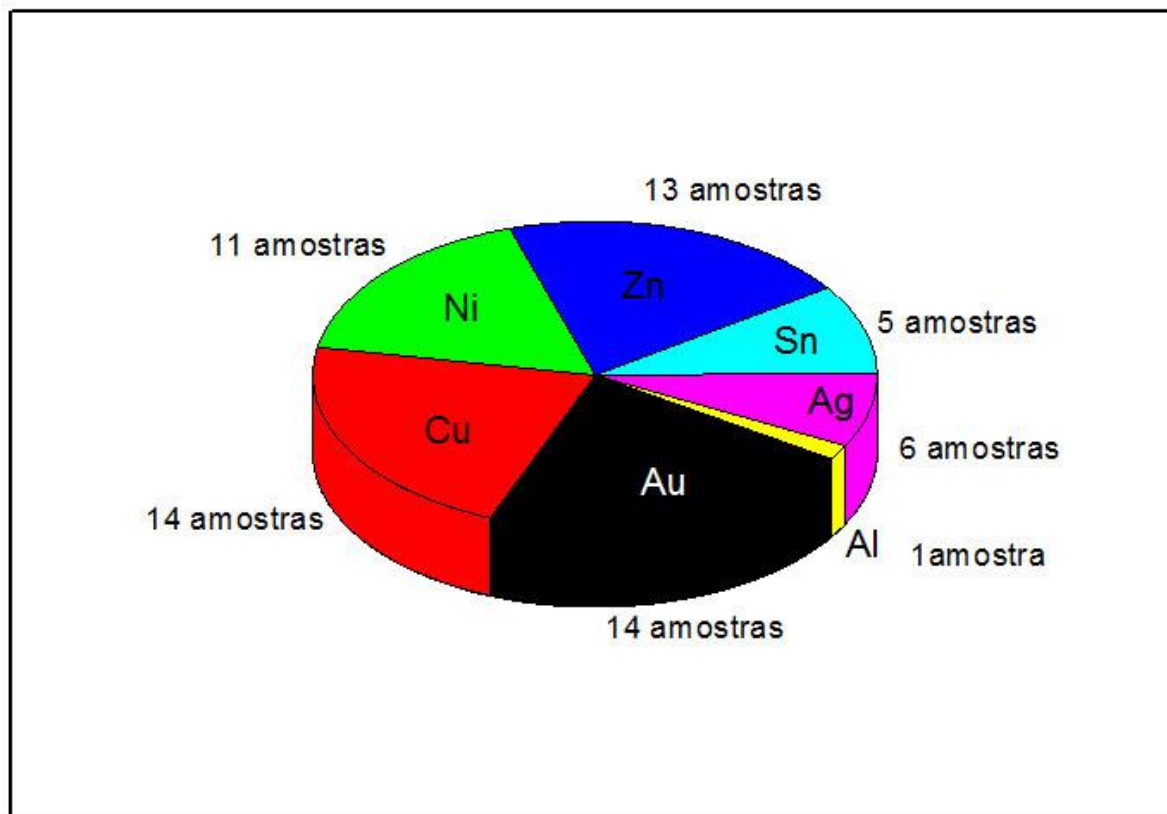


Figura 10: Gráfico que indica o número de vezes que cada elemento é observado nas amostras nas bijuterias.

A partir do gráfico apresentado na Figura 10 nota-se que todas amostras apresentaram em sua composição Au e Cu, enquanto que somente em uma foi verificada a presença Al.

A Tabela 9 apresenta o valor de mercado, aproximado, por quilograma, de cada um dos metais encontrados nas amostras analisadas.

Tabela 9: Preço aproximado dos metais por quilograma

Elemento	Preço por quilograma (R\$)
Au	144817,80
Ag	1975,30
Sn	61,40
Ni	40,10
Cu	13,00
Zn	6,70
Al	5,90

Traçando uma correlação entre a presença de um determinado elemento e o preço de cada bijuteria, verificamos que os elementos mais baratos, exceto o Al (ou seja, Cu, Ni e Zn) são os elementos que majoritariamente aparecem na composição das bijuterias. O Au, apesar de ter um custo bastante elevado, também se mostrou presente em todos os casos analisados, o que confirma a informação do fabricante.

Uma amostra, em específico, com valor de R\$ 10,00, apresentou alumínio em sua composição. Entretanto, nesta mesma amostra, foi identificada uma alta concentração de Au, quando comparada com os demais casos, o que faz com que o seu preço seja mais elevado.

A bijuteria que apresentou a maior concentração de ouro foi a de número 6, amostra 9, que custou R\$ 15 reais, em contraponto a bijuteria 3, que custou aproximadamente o mesmo valor, apresentou menor quantidade de ouro no substrato que amostra 9, todavia ela também é composta por prata, que faz com que seu preço seja elevado.

5.2 Resultados do RBS

A técnica de RBS foi usada para se obter informações sobre a estrutura das amostras. A hipótese é que a amostra seja constituída de duas camadas: uma

camada fina de ouro e uma camada grossa de uma liga metálica. Assim, através dos espectros de RBS, pretende-se identificar e mensurar a espessura de cada camada.

O espectro de RBS para a amostra 2 é apresentado na Figura 11.

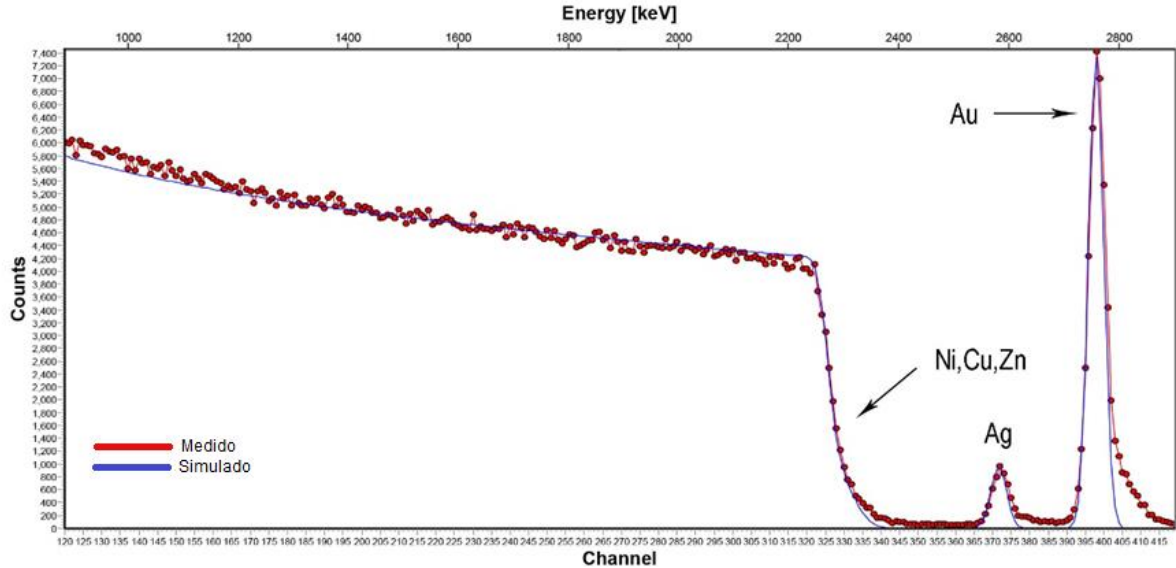


Figura 11: Espectro de RBS para amostra 2.

Através dos resultados obtidos pelo SIMNRA podemos calcular a espessura do filme de ouro usando a relação:

$$Espessura\ do\ filme = \frac{(Espessura\ da\ Camada) * (Concentração\ do\ elemento\ na\ camada) * (Massa\ Atômica)}{(Densidade\ do\ Elemento) * (6,022 * 10^{23})} \quad (5)$$

Com base na equação 5, descrita acima, verificamos que o valor do filme de ouro na bijuteria 1 é de 106×10^{-7} mm, que corresponde a aproximadamente 0.9% da espessura total da amostra. Sendo assim, conclui-se que a maior parte da amostra é constituída pela liga metálica de Ni, Cu e Zn.

No espectro de RBS, apresentado na Figura 12, referente a amostra 8 verifica-se que existe uma não homogeneidade da superfície, o que indica que pode ter ocorrido difusão Au e Ag da superfície para o interior da amostra, ou um depósito não homogêneo de ouro e prata sobre a liga metálica de Cu, Zn e Sn. Além disso, espectro obtido pode ser devido à rugosidade da amostra. Independentemente da situação, ambas as hipóteses levam a crer que não há um controle de qualidade rígido no processo de fabricação deste tipo de bijuteria.

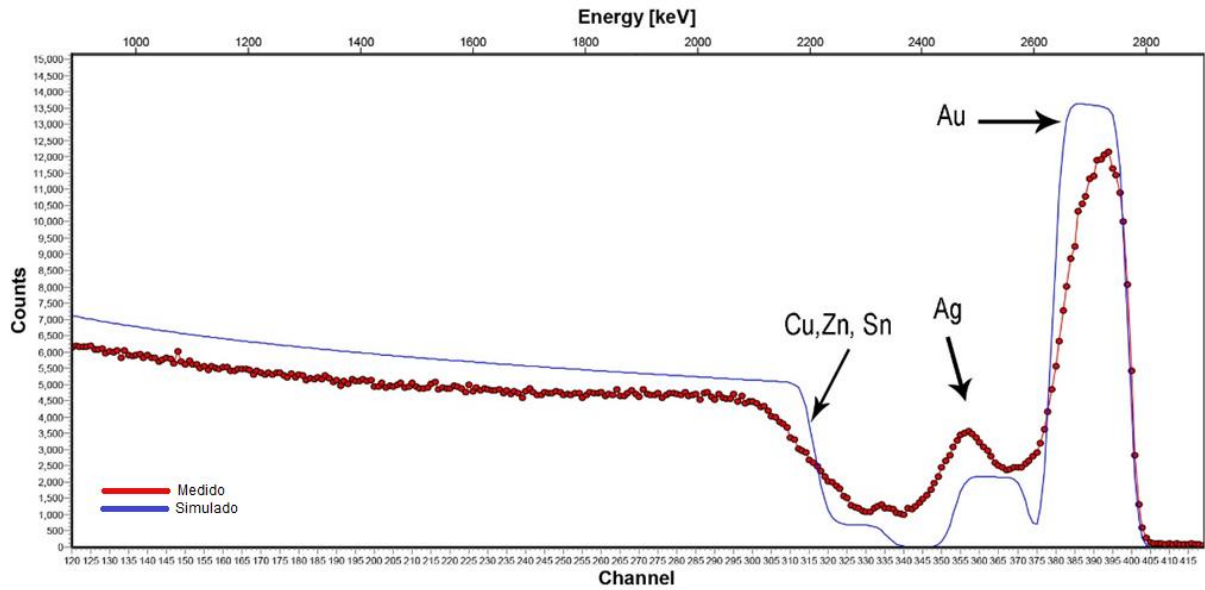


Figura 12: Espectro de RBS para a amostra 8.

Nas Figura 13 e Figura 14 são apresentados os espectros de RBS das amostras 4 e 5, respectivamente, referentes à bijuteria 2. Em ambos os casos, nota-se que a composição elementar se distingue da observada através da análise por PIXE. Na Figura 13, por exemplo, verifica-se a presença de S, enquanto que na Figura 14, percebe-se a existência de Ti, elementos estes não identificados em nenhuma das amostras analisadas por PIXE.

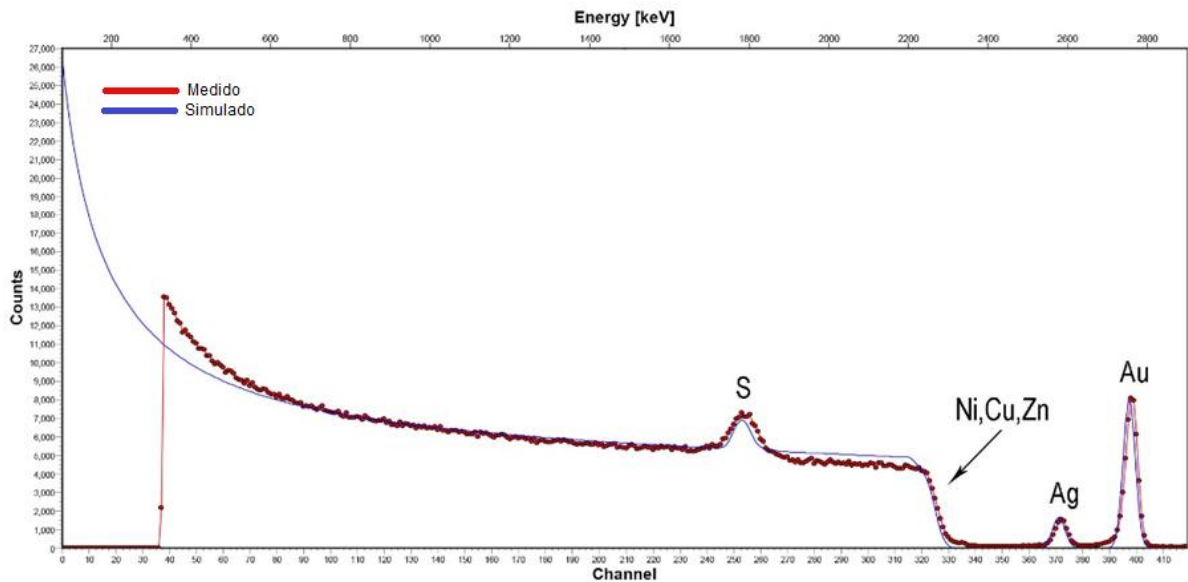


Figura 13: Espectro de RBS para amostra 4.

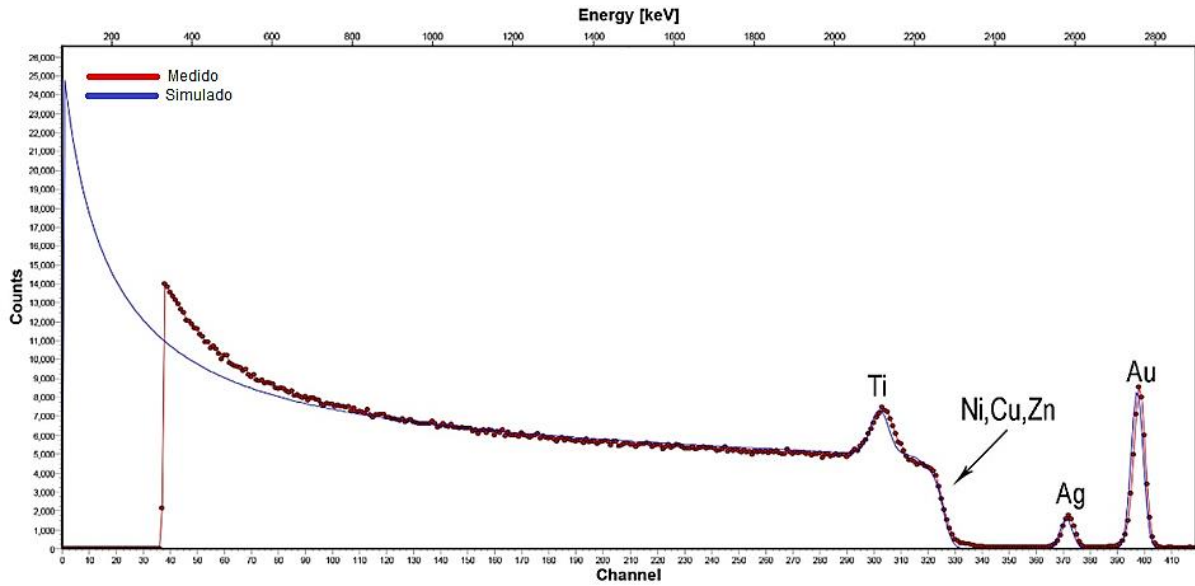


Figura 14: Espectro de RBS para amostra 5.

No caso do enxofre, presente no espectro da Figura 13, a energia referente ao raio X característico da linha $K\alpha$ para o enxofre (2,3 KeV), pode ser confundida com a energia do raio X característico da linha M do ouro (2,2 KeV).

Já na Figura 14, acredita-se que a presença do titânio seja mais um indicativo da não homogeneidade da amostra, uma vez que é pouco provável que as medidas de PIXE e RBS tenham sido feitas exatamente no mesmo ponto da amostra.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo determinar os elementos presentes em bijuterias banhadas à ouro e se dentre esses elementos encontrava-se o ouro. Para tanto utilizou as técnicas de PIXE e RBS

Através das medidas de PIXE, verificamos que as bijuterias são formadas basicamente por Cu, Zn e Ni. Neste caso em particular, em todos os casos verificamos a presença de ouro, conforme a informação do fabricante. Abaixo na Tabela 10, encontra-se um resumo dos resultados de PIXE obtidos para todas as bijuterias analisadas, no que se refere a sua composição elementar.

Tabela 10: Resumo dos resultados obtidos pelo PIXE e RBS.

Bijuteria	Amostra	Elementos presente nas amostras
1	1	Au, Ag, Ni, Cu e Zn
1	2	Au, Ag, Ni, Cu e Zn
1	3	Au, Ag, Ni, Cu e Zn
2	4	Au, S, Ni, Cu, Zn
2	5	Au, Ti, Ag, Ni, Cu e Zn
3	6	Au, Ag, Ni, Cu e Zn
4	7	Au, Sn, Ni, Cu
5	8	Al, Au, Cu e Zn
6	9	Au, Sn, Cu e Zn
7	10	Au, Sn, Cu e Zn
8	11	Au, Ni, Cu e Zn
9	12	Au, Ni, Cu e Zn
9	13	Au, Ni, Cu e Zn
9	14	Au, Ni, Cu e Zn

Outro ponto traçado no início deste trabalho foi verificar se a existência de ouro na composição elementar das bijuterias poderia ser proveniente de algum descarte de material eletrônico que havia sofrido um novo processamento. No que se refere a este ponto, em nenhum dos casos pode-se relacionar a presença de ouro como sendo proveniente de lixo eletrônico. Isso, por que, se o ouro presente nas bijuterias fosse provindo da reutilização de peças eletrônicas descartadas, este deveria conter consigo outros metais como Cd, Br, Pb, elementos que não foram identificados por nenhuma das técnicas utilizadas neste trabalho. Entretanto, não se pode excluir por definitivo esta possibilidade, uma vez que, as quantidades desses metais podem ser muito baixas (<pmm), o que impediria a detecção.

Além disso, pretendeu-se estabelecer uma correlação entre o preço pago por casa bijuteria e sua composição elementar. Percebemos, que os elementos com menor custo agregado, como Cu, por exemplo, encontram-se em praticamente todos os casos, de forma majoritária. Entretanto, como já mencionado anteriormente, verificou-se a presença de ouro, que possui um custo bastante elevado, em todas as amostras.

Outro aspecto importante a ser dito é que variação do preço da bijuteria não influenciou muito com a quantidade de ouro na amostra, já que existe outros fatores envolvidos, como os preços dos outros metais como a prata.

As medidas de RBS realizadas durante esta pesquisa indicaram que não há um processo rigoroso de fabricação destes adornos, uma vez que não podemos identificar a existência de uma camada de ouro depositada sobre a superfície da liga, de forma uniforme. Além disso, através das medidas de RBS, podemos prever a existência de S e Ti na composição das bijuterias, elementos estes que não foram identificados pela técnica de PIXE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **SPINOLA, A.T.P. Desenvolvimento de metodologia para identificação de oportunidades de inovação tecnológica em tratamento de superfícies de joias folheadas.** 2006. 142 f. Dissertação Mestrado (Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
2. **DA-COL, J. A.; BUENO, M.I.M.S.; MELQUIADES, F. L. Nondesctruive determination of allegernic and toxic elements in jewelry,** J. Braz. Chem. Vol 5. 853-860, 2014.
3. **THYSSEN, J.P.; MAIBACH, H.I. Nickel release from earrings purchased in the United States: The San Francisco earring study.** American Academy of Dermatology, v. 58(6), p. 1000-1005, 2008.
4. **NIEKRASZEWICZ, L.A.B.** Microanálise com feixes de ions caracterização elementos leves em materiais via micro-NRA e Micro-PIXE. Tese de Doutorado. 50 f. Programa de Pós-Graduação de Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.
5. **JOHANSSON, S.A.E.; CAMPEBELL, J. L.; MALMQVIST, K. G. (Eds.). Particle-Induced x-ray emission spectrometry (PIXE).** New York: John Willey, 1995.
6. **YONEAMA, M.L; DIAS, J.F. Espectroscopia por emissão de raios X induzidos por partículas (PIXE).** Em: Elba Calessio Teixeira; Marçal José Rodriguês Pires; Lilian Waqui Ferraro; Ricardo Luiz Dobrovolski; Terezinha Guerra. (Org). Estudos Ambientais em Candiota – Carvão e seus Impactos. 1ª ed. Porto Alegre: FEPAM, 2004, v 04, p. 209-215.
7. **NIEKRASZEWICZ, L.A.B. Embalagens metálicas e alimentos o caso do atum enlatado.** Dissertação de Mestrado. 56 f. Programa de Pós-Graduação de

- Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
8. **CHU, W. K; MAYER, J.W; NICOLET, M.A. Backscattering Spectrometry.**New York: Academic Press, 1978.
9. **DEBASTINI, R. Caracterização e análise elementar das etapas de preparação de café através de feixes de íons.** Dissertação de Mestrado. 80 f. Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
10. **SOUZA, C.T.de. Microestruturação de poli (Tereftalato de Etileno) por microfeixe de íons.** Tese de Doutorado. 153 f. Programa de Pós-Graduação de Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.
11. **PREÇO das mercadorias.** Disponível em <http://www.indexmundi.com/pt/pre%27os-de-ercado/?mercadoria=ouro&moeda=brl>. Acesso em 16 nov. 2015.