



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EDUARDO INOCENTE JUSSIANI

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE
MATERIAIS ATRAVÉS DE
IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS**

Londrina
2016

EDUARDO INOCENTE JUSSIANI

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE
MATERIAIS ATRAVÉS DE
IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Coorientador: Prof. Dr. Paulo José dos Reis

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Jussiani, Eduardo Inocente .

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS ATRAVÉS DE IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS / Eduardo Inocente Jussiani. - Londrina, 2016.
116 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.

Coorientador: Paulo José dos Reis.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física , 2016.

Inclui bibliografia.

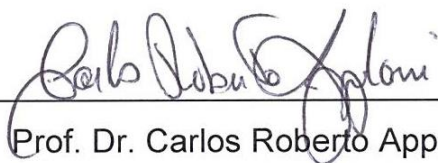
1. Densidade - Tese. 2. Número Atômico Efetivo - Tese. 3. Imagens Microtomográficas - Tese. 4. Microtomografia de Raios X - Tese. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Reis, Paulo José dos. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física . IV. Título.

EDUARDO INOCENTE JUSSIANI

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS
ATRAVÉS DE IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS**

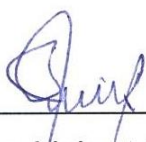
Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Física, da
Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de
Doutor.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

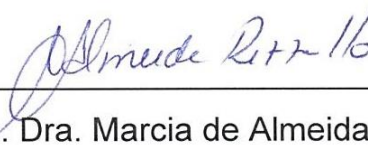
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Liebert Parreiras Nogueira

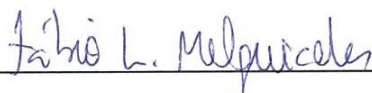
Universidade do Estado do Rio de

Janeiro



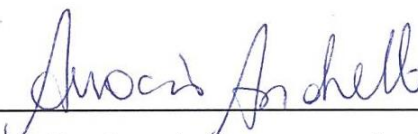
Profa. Dra. Marcia de Almeida Rizzuto

Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Fabio Luiz Melquiades

Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello

Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 22 de julho de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre caminhando comigo na jornada profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni por tantos anos de amizade e orientação. Agradeço por ser um exemplo de pesquisador e professor. Também não posso esquecer o meu coorientador, Prof. Dr. Paulo José dos Reis, pelas inúmeras discussões sobre esse trabalho. Sua ajuda foi muito importante para a realização dessa pesquisa.

A minha mãe Maria Luiza e também à Renata, Leonardo, Rafaela, Joana e tantos outros familiares que sempre foram meu porto seguro nos momentos em que eu mais precisei de ajuda.

Um agradecimento especial à Vanessa M. Leite por nunca ter deixado de estar ao meu lado.

Aos professores Liebert Parreiras Nogueira, Marcia de Almeida Rizzuto, Fabio Luiz Melquíades e Avacir Casanova Andrello que aceitaram participar da banca de qualificação/defesa, por terem contribuído nesse trabalho.

Ao prof. Dr. Angelo Spoladore por ter me fornecido as amostras de rochas usadas no trabalho.

Aos amigos de longa data Madson, Marcus, Lucas, Thiago, Daniel, Diógenes e Wilson.

Ao pessoal do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL pela amizade e companheirismo sempre.

À CAPES pelo apoio financeiro e ao Departamento de Física – professores, alunos e funcionários – pela amizade e aprendizado.

Aos amigos que sempre estiveram do meu lado durante o doutorado.

“Você poderia me dizer, por favor, qual o caminho para sair daqui?” perguntou Alice.

“Depende muito de onde você quer chegar”, disse o Gato.

“Não me importa muito onde...” foi dizendo Alice.

“Nesse caso não faz diferença por qual caminho você vá”, disse o Gato.

ALICE NO PAÍS DAS MARAVILHAS

Lewis Carroll

JUSSIANI, Eduardo Inocente. **Determinação da composição química de materiais através de imagens microtomográficas**. 2016. 116 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

A microtomografia de raios X é uma metodologia que, através de imagens digitais, permite uma visualização 3D da estrutura interna de amostras. Recentemente, diferentes métodos na tentativa de se determinar a composição química de materiais têm sido realizados. Neste trabalho propomos um novo método experimental para a determinação da composição química de amostras, usando, para isso, amostras de composição conhecida. Esse método relaciona o tom de cinza médio, obtido nas imagens microtomográficas, com a densidade e número atômico efetivo do material. Dois conjuntos de amostras-padrões foram usadas para testar o modelo usando dois microtomógrafos SkyScan-Bruker, modelos 1172 e 1173. Testes variando os parâmetros de aquisição e reconstruções foram realizadas e não houve mudanças significativas nos resultados, mostrando, assim, a robustez do método. Um conjunto de amostras de rochas e outro contendo nylon, grafite, carbonato de cálcio (CaCO_3) e alumínio foram testadas e os resultados experimentais, obtidos pelo método, foram coerentes com os valores teóricos. Também foram testadas amostras de interesses na área da petrografia, como halita, gipsita, goethita e hematita. Para esses casos, os resultados obtidos pelo modelo concordaram com os valores teóricos para amostras em pó.

Palavras-chave: Densidade. Número atômico efetivo. Imagens microtomográficas.

JUSSIANI, Eduardo Inocente. **Chemical composition determination of materials through microtomographic images**. 2016. 116 p. Thesis (Doctorate in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

X-ray microtomography is a methodology that through digital images allows a 3D visualization of the internal structure of samples. Recently, different methods in an attempt to determine the chemical composition of materials have been performed. In this work we propose a new experimental method for determining the chemical composition of samples, using for this, samples of known composition. This method relates the average grayscale obtained in micro-CT images with the density and effective atomic number of the material. Two sets of standards samples were used to test the model using two SkyScan-Bruker micro-CT scanners models 1172 and 1173. Tests varying the acquisition and reconstruction parameters were performed and there were no significant changes in results, thus showing the robustness of the method. A set of rocks and the other samples containing nylon, graphite, calcium carbonate (CaCO_3) and aluminum were tested and the experimental results obtained by the method were consistent with the theoretical values. Also it was tested samples of interest in the field of petrography, as halite, gypsum, goethite and hematite. For these cases, the results obtained by the model agreed with the theoretical values for powder samples.

Keywords: Density. Effective atomic number. Microtomographic images.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de um tubo para a produção de raios X.....	22
Figura 2 -	Espectro de emissão de Raios X do microtomógrafo 1172 da SkyScan-Bruker. Na figura também estão mostrados as linhas de corte quando se utilizam filtros físicos para barrar as radiações de baixa energia.	23
Figura 3 -	Efeito Fotoelétrico.....	24
Figura 4 -	Efeito Compton.....	25
Figura 5 -	Espalhamento Rayleigh.....	27
Figura 6 -	Espalhamento Thomson.....	28
Figura 7 -	Representação do sistema de aquisição de dados da câmara CCD.....	33
Figura 8 -	Projeções paralelas dadas pelo arranjo de raios paralelos para diferentes ângulos.	34
Figura 9 -	Arranjo tomográfico com detectores alinhados na forma de um semicírculo.	36
Figura 10 -	Arranjo tomográfico com mesmo ângulo entre as linhas de radiação incidente e com espaçamentos diferentes de chegada aos detectores.	36
Figura 11 -	Esquema de transformação das coordenadas cartesianas em polares.....	37
Figura 12 -	Parâmetros usados no algoritmo de reconstrução de imagem.	38
Figura 13 -	Variação do tom de cinza médio das amostras em relação à tensão aplicada no tubo de raios X.....	41
Figura 14 -	Relação entre densidade e tom de cinza das amostras. Só é possível estabelecer uma relação matemática entre as variáveis quando apenas um parâmetro de reconstrução é usado.....	41
Figura 15 -	Ajustes lineares obtidos com as amostras padrões para a densidade (gráfico superior) e o número atômico efetivo (gráfico inferior)	42
Figura 16 -	Microtomógrafo SkyScan-Bruker 1172 instalado no LARX/UEL.....	49
Figura 17 -	Microtomógrafo SkyScan-Bruker 1173 instalado no LARX/UEL.....	50
Figura 18 -	Modelos de porta-amostras construídos.....	51

Figura 19 -	Amostras-padrões em canudos plásticos (esquerda) e dispostas uma sobre a outra (direita).....	52
Figura 20 -	Janela do Software NRecon. No detalhe, o histograma.....	55
Figura 21 -	Exemplos de como a alteração do mínimo/máximo (barras vermelhas) no histograma interfere nos tons de cinza da imagem.	56
Figura 22 -	Exemplo de uma fatia da amostra de Al_2O_3 . A região de interesse (ROI, em inglês) é determinada pela circunferência em amarelo. Um histograma da distribuição de tons de cinza é mostrado na caixa superior direita.....	59
Figura 23 -	Fatia de uma amostra de nitrato de cálcio. As circunferências em amarelo são os diferentes ROI's selecionados. O valor médio dos tons de cinza é mostrado na calculadora.....	60
Figura 24 -	Fatia de uma amostra de nitrato de cálcio. A caixa superior direita mostra o histograma da distribuição de cinza. O pico direito é referente ao nitrato de cálcio; o esquerdo à região porosa.	61
Figura 25 -	Esquerda - Fatia 2D reconstruída das amostras-padrões em 100 kV. Direita - histograma de cinza das amostras-padrões.....	63
Figura 26 -	Ajuste linear obtido para as amostras-padrões tomografadas em 100 kV.	65
Figura 27 -	Ajuste linear obtido para as amostras-padrões tomografadas em 80 kV.	66
Figura 28 -	Ajuste linear obtido para as amostras-padrões tomografadas em 100 kV.	68
Figura 29 -	Variações dos números atômicos efetivos das amostras-padrões do conjunto 1.	70
Figura 30 -	Variações dos números atômicos efetivos das amostras-padrões do conjunto 2.	71
Figura 31 -	Tom de cinza característico de cada amostra-padrão em função dos parâmetros de aquisição.....	72
Figura 32 -	Fatias reconstruídas usando diferentes parâmetros de aquisição: Parâmetros excelentes (A), medianos-360° (B), medianos – 180° (C) e pobres (D).....	73
Figura 33 -	Ajuste obtido para as amostras-padrões tomografadas em 100 kV, normalizando a distribuição de tons de cinza.	76

Figura 34 -	Ajuste obtido para as amostras-padrões tomografadas em 80 kV, normalizando a distribuição de tons de cinza.	77
Figura 35 -	Curva de calibração para as misturas de TiO_2 e Ca(OH)_2	79
Figura 36 -	Aplicação do modelo para as amostras de Amazonita e Gabro. As linhas em azul mostram o intervalo de um desvio padrão da curva teórica obtida através dos padrões.	81
Figura 37 -	Aplicação do modelo para as amostras de Arenito e Sodalita. As linhas em azul mostram o intervalo de um desvio padrão da curva teórica obtida através dos padrões.	83
Figura 38 -	Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas lado-a-lado no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em vermelho a amostra CaO	84
Figura 39 -	Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas sobrepostas no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em vermelho a amostra CaO	85
Figura 40 -	Espectros Raman da amostra suspeita e um espectro padrão de CaCO_3	86
Figura 41 -	Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas lado-a-lado no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em verde a amostra CaCO_3	87
Figura 42 -	Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas sobrepostas no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em verde a amostra CaCO_3	88
Figura 43 -	Projeções das amostras em 80 kV - nylon (1), grafite (2), alumínio (3), carbonato de cálcio (4), nitrato de cálcio (5), hidróxido de cálcio (6), cloreto de cálcio (7) e dióxido de titânio (8).	89
Figura 44 -	Ajuste obtido usando os parâmetros de reconstrução da amostra de nylon. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão.	91
Figura 45 -	Ajuste obtido usando os parâmetros de reconstrução da amostra de hidróxido de cálcio. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão.	92
Figura 46 -	Ajuste obtido usando os parâmetros de reconstrução com atenuação mínima e máxima. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão.	94

Figura 47 -	Estrutura atômica da halita (A). Fotomicrografia de cristais de Halita (B).....	97
Figura 48 -	Amostras reconstruídas de Halita. Amostra macerada (esquerda) e <i>in natura</i> (direita).....	98
Figura 49 -	Ajuste linear obtido para as amostras de Halita. As retas em azul representam um desvio padrão da reta teórica.....	99
Figura 50 -	Amostras reconstruídas de gipsita. Amostra macerada (esquerda) e <i>in natura</i> (direita).....	100
Figura 51 -	Ajuste linear obtido para as amostras de Gipsita. As retas em azul representam um desvio padrão da reta teórica.....	102
Figura 52 -	Representação da estrutura cristalina da Goethita.	103
Figura 53 -	Rocha contendo goethita.	103
Figura 54 -	Imagens reconstruídas para as amostras de Goethita. (A) – amostra em pó, com presença de cristais de goethita (parte clara). (B) Amostra <i>in natura</i> . (C) Rocha analisada contendo goethita.	104
Figura 55 -	Resultados obtidos para as amostras de goethita. As retas tracejadas em azul indicam um desvio padrão.	105
Figura 56 -	Amostra de rocha arenítica contendo hematita.....	106
Figura 57 -	Imagens reconstruídas para as amostras de Hematita. (A) – amostra em pó, com presença de cristais de hematita (parte clara). (B) - Amostra <i>in natura</i> . (C) - Rocha analisada contendo Hematita.	107
Figura 58 -	Resultados obtidos para as amostras de hematita. As retas tracejadas em azul indicam um desvio padrão.	108
Figura 59 -	Imagens reconstruídas da rocha com a definição dos ROIs. Na caixa superior à direita, o histograma da região selecionada.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores das densidades e números atômicos efetivos para as amostras padrões.....	40
Tabela 2 -	Comparação entre os valores das densidades e números atômicos efetivos obtidos pela microtomografia e os valores experimentais e teóricos.	43
Tabela 3 -	Valores das densidades e números atômicos efetivos das amostras-padrões usadas no trabalho.	53
Tabela 4 -	Valores calculados dos números atômicos efetivos das amostras-padrões.	54
Tabela 5 -	Aplicações do filtro média com diferentes raios de pixels.	58
Tabela 6 -	parâmetros de aquisição usados para as amostras-padrões.....	62
Tabela 7 -	Valores dos tons de cinza das amostras-padrões com seus desvios, valor de m para cada uma delas e o cálculo de $dZ_{ef}^{1,20}$	63
Tabela 8 -	Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 1 em 100 kV.....	64
Tabela 9 -	Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 1 em 80 kV.....	64
Tabela 10 -	Parâmetros de aquisição usados para testar o modelo com o conjunto 2 de amostras-padrões.....	66
Tabela 11 -	Valores dos tons de cinza das amostras-padrões com seus desvios, valor de m para cada uma delas e o cálculo de $dZ_{ef}^{0,80}$	67
Tabela 12 -	Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 2.....	67
Tabela 13 -	Números atômicos efetivos das amostras-padrões calculados através de equações diferentes. O coeficiente de determinação, R^2 , é o da relação TC em função de dZ_{ef}^m	69
Tabela 14 -	Diferentes parâmetros de aquisição de dados usados.....	72
Tabela 15 -	Valores dos tons de cinza das amostras-padrões com seus desvios, valor de m para cada uma delas e o cálculo de dZ_{ef}^m	75
Tabela 16 -	Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 1 em 100 e 80 kV (normalizado).	77

Tabela 17 - Parâmetros de aquisição dos dados para padrões misturados – microtomógrafo SkyScan 1172.	78
Tabela 18 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para mistura de padrões.....	79
Tabela 19 - Comparação entre os valores de tom de cinza previsto pelo modelo e os obtidos experimentalmente.....	80
Tabela 20 - Comparação entre os valores nominais das misturas testadas e os valores obtidos via modelo.	80
Tabela 21 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear de amostras-padrões de rochas (amazonita e gabro).....	81
Tabela 22 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para Gabro e Amazonita.	82
Tabela 23 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear de amostras-padrões de rochas (arenito e sodalita).	82
Tabela 24 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para Arenito e Sodalita.....	83
Tabela 25 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de CaCO ₃	87
Tabela 26 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para CaCO ₃	89
Tabela 27 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear usando os parâmetros de reconstrução da amostra de nylon.	90
Tabela 28 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear usando os parâmetros de reconstrução da amostra de Ca(OH) ₂	92
Tabela 29 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear usando os parâmetros de reconstrução com atenuação mínima e máxima.....	94
Tabela 30 - Exemplos de materiais de interesse na petrografia com seus valores de densidade (g/cm ³), número atômico efetivo e dZ_{ef}^m	95
Tabela 31 - Parâmetros de aquisição dos dados para amostra de Halita – microtomógrafo SkyScan 1173.	97
Tabela 32 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de halita.....	98

Tabela 33 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para halita em suas duas fases.....	99
Tabela 34 - Parâmetros de aquisição dos dados para amostra de Gipsita – microtomógrafo SkyScan 1173.	100
Tabela 35 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de gipsita.	101
Tabela 36 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para Gipsita em suas duas fases.	101
Tabela 37 - Parâmetros de aquisição dos dados para as amostras de goethita – microtomógrafo SkyScan 1173.....	104
Tabela 38 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de goethita.....	105
Tabela 39 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para goethita.	105
Tabela 40 - Parâmetros de aquisição dos dados para as amostras de hematita – microtomógrafo SkyScan 1172.....	107
Tabela 41 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de hematita.....	110
Tabela 42 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para hematita.	110

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1	PRODUÇÃO DE RAIOS X	22
3.2	INTERAÇÕES DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA	23
3.2.1	Efeito Fotoelétrico.....	24
3.2.2	Efeito Compton.....	25
3.2.3	Espalhamento Rayleigh.....	26
3.2.4	Espalhamento Thomson.....	28
3.3	COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO	29
3.3.1	Coeficiente de Atenuação Linear e de Massa	29
3.4	MICROTOMOGRÁFIA DE RAIOS X	32
3.4.1	Aquisição dos Dados.....	33
3.4.2	Algoritmo de Reconstrução de Imagens.....	34
4	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AMOSTRAS POR IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS	39
4.1	TRABALHOS REALIZADOS NO MESTRADO	39
4.2	NOVO MODELO EMPÍRICO PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS USANDO IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS	44
5	MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1	SISTEMAS MICROTOMOGRÁFICOS	49
5.1.1	SkyScan-Bruker 1172.....	49
5.1.2	SkyScan-Bruker 1173.....	50
5.2	PORTA-AMOSTRAS	50
5.3	AMOSTRAS-PADRÕES	52
5.4	SOFTWARES UTILIZADOS	54
5.4.1	Softwares SkyScan 1172 e 1173.....	54

5.4.2	Software NRecon.....	55
5.4.3	Software ImageJ.....	57
5.5	DETERMINAÇÃO DO TOM DE CINZA	58
5.5.1	Amostras Homogêneas com Baixa Porosidade	58
5.5.2	Amostras Homogêneas com Alta Porosidade	59
5.5.3	Amostras Heterogêneas com Alta ou Baixa Porosidade	60
5.6	CÁLCULO DO EXPOENTE m	61
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
6.1	APLICAÇÃO DO MODELO - CONJUNTO 1 DE AMOSTRAS-PADRÕES	62
6.2	APLICAÇÃO DO MODELO - CONJUNTO 2 DE AMOSTRAS-PADRÕES	66
6.3	DEPENDÊNCIA COM A EQUAÇÃO PARA CALCULAR Z_{EF}	68
6.4	PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO	71
6.5	PARÂMETROS DE RECONSTRUÇÃO	74
6.6	APLICAÇÃO – MISTURA DE PADRÕES	78
6.7	APLICAÇÃO UTILIZANDO AMOSTRAS-PADRÕES HETEROGÊNEAS	80
6.8	APLICAÇÃO UTILIZANDO CAO	83
6.9	APLICAÇÃO UTILIZANDO VÁRIOS MATERIAIS	89
6.9.1	Parâmetros Nylon	89
6.9.2	Parâmetros Hidróxido de Cálcio	91
6.9.3	Parâmetros de Atenuação Máximo/Mínimo	93
6.10	APLICAÇÕES DE INTERESSE PETROGRÁFICOS	95
6.10.1	Halita	96
6.10.2	Gipsita	99
6.10.3	Goethita	102
6.10.4	Hematita	106
7	CONCLUSÕES	111
	REFERÊNCIAS	113

1. INTRODUÇÃO

A microtomografia de raios X é uma metodologia muito utilizada quando se pretende caracterizar estruturalmente uma amostra. Inúmeros trabalhos já foram publicados sobre caracterização de rochas para a determinação da porosidade, permeabilidade ou distribuição de tamanho de poros [APPOLONI et al, 2007; MEES et al, 2003; MOREIRA et al, 2010]. Ainda no ramo da geologia, estudo do comportamento de fluidos em meios porosos também foi trabalhado [MARQUES, 2012]. Porém a gama de aplicações dessa técnica é muito vasta, existindo trabalhos realizados na caracterização de espumas cerâmicas [NAGATA et al, 2011], camadas de pinturas presentes em uma obra de arte [GERVAIS et al, 2013], estruturas dentárias (humana ou animal) [BEDINI et al, 2012], sementes [GOMES-JUNIOR et al, 2014], ovos de insetos [REIS et al, 2013] ou ainda danos mecânicos em concreto [STOCK et al, 2002]. Esses trabalhos demonstram as inúmeras aplicações da microtomografia em várias áreas do conhecimento.

Em relação à caracterização morfológica, a microtomografia já é uma técnica bem solidificada, possuindo inúmeros softwares que auxiliam os pesquisadores nos seus objetivos. Isso foi possível graças ao desenvolvimento, nas últimas décadas, de sistemas computacionais com maior capacidade de processamento de dados. Na última década, tem crescido o interesse em determinar a composição química dos diferentes materiais que podem compor uma amostra.

A determinação da composição química de materiais, utilizando imagens microtomográficas, tem se mostrado um desafio aos pesquisadores uma vez que inúmeros fatores podem interferir no resultado, como por exemplo: escolha de amostras-padrões e parâmetros de aquisição e de reconstrução. Não há, na literatura, um número grande de trabalhos sobre o assunto. Pelo contrário, são poucos os trabalhos publicados com o objetivo de se determinar a composição química de materiais; alguns com resultados apenas satisfatórios. Uma metodologia muito utilizada para esse caso é a microtomografia de raios X de dupla energia que consiste em tomografar as amostras em duas energias distintas para, depois de uma série de cálculos (que não são triviais), se determinar a densidade e o número atômico efetivo do material.

O objetivo desse trabalho é apresentar uma nova metodologia, utilizando um modelo que relacione os tons de cinza de uma imagem tomográfica com a densidade e o número atômico efetivo de materiais, usando para isso apenas uma tomografia. Os resultados experimentais concordaram fortemente com os valores teóricos obtidos através do modelo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Abaixo estão descritos os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura com o objetivo de se determinar composição química de amostras através de imagens microtomográficas. Os trabalhos que existem utilizam a técnica de dupla energia; o que se propõe nesse trabalho é determinar composição química em apenas uma energia.

M. Van Geet et al (2000) utilizaram a microtomografia para analisar rochas reservatórios, tal como um carbonato oolítico. Para isso usaram um microtomógrafo SkyScan 1172 e relacionaram a atenuação com a densidade e o número atômico efetivo. Com a técnica de dupla energia, fizeram cálculos e compararam a densidade e o número atômico medidos com as densidades e os números atômicos reais, obtendo um bom ajuste linear.

K. Remeysen e R. Swennen (2008) estudaram rochas carbonáticas para caracterizar suas fases: dolomita, calcita e anidrita. Além disso, obtiveram uma distribuição de densidades e números atômicos efetivos em uma fatia 2D de uma amostra artificial, utilizando a técnica de dupla energia e depois aplicaram em amostras reais, obtendo um mapa de distribuição de seus constituintes. Para isso, utilizaram um microtomógrafo SkyScan 1072.

D. Koroteev et al. (2011), utilizando um microtomógrafo SkyScan 1172 com energia de 30 keV, fizeram um mapeamento 3D de pós sintéticos multiminerais (Quartzo, Halita e Calcita). Eles mostraram que a técnica juntamente com um algoritmo apropriado e o conhecimento da composição mineral permite fazer uma distribuição de constituintes dentro da rocha.

A. Nadeev et al. (2012) utilizaram um microtomógrafo SkyScan 1172 para distinguir fases dentro de uma amostra, visto que, os materiais que normalmente estão dentro das rochas (óleo, água, argila, etc) não dão um bom contraste nas imagens. Eles utilizaram agentes de contraste, como nitrato de chumbo, soluções de bário, estrôncio, etc, para mostrar que eles ajudam a distinguir fases dentro da amostra.

A. Tsuchiyama et al. (2013) desenvolveram uma técnica que, usando microtomografia de raios X de dupla energia (7 e 8 keV) e um elemento chave (Fe), criaram imagens 3D da distribuição espacial de minerais de pequenas amostras

provenientes do asteroide 25143 Itokawa. Usaram, para isso, uma fonte de radiação síncrotron. O método proposto é aplicável para outras amostras pequenas, tais como poeira cósmica ou de cometas.

H. Alves et al. (2014) utilizaram a técnica de dupla energia para identificar diferentes minerais, tais como albita, apatita, calcita, fluorita e hematita, usando um microtomógrafo 1173 da SkyScan-Bruker. As tentativas de se obter as densidades e os números atômicos efetivos através da técnica de dupla energia foram consideradas aceitáveis dentro de uma faixa de dois desvios-padrões. Para minimizar essa distorção entre os dados teóricos e os obtidos pela técnica de dupla energia, novas amostras conhecidas deveriam ser usadas.

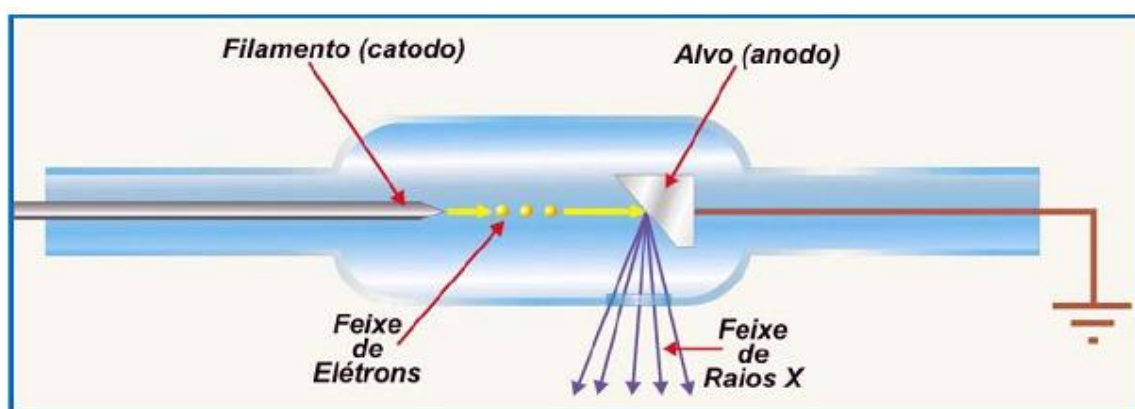
E. Jussiani e C. Appoloni (2015) mostraram que é possível relacionar densidade e número atômico efetivo com o tom de cinza médio de amostras usando imagens microtomográficas obtidas em apenas uma energia. Para tal, usaram um microtomógrafo 1172 SkyScan-Bruker e amostras-padrões, tais como ardósia, mármore branco, hematita, galena, além de alumínio. Ensaios para se determinar as densidades e os números atômicos efetivos de amostras de rochas como amazonita, gabro, arenito e sodalite foram realizados. Os resultados foram considerados bons.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PRODUÇÃO DE RAIOS X

A descoberta dos raios X por Wilhelm C. Röntger em 1895 é considerada um dos eventos científicos mais relevantes ocorridos no século passado. Inúmeras são as aplicações dessa radiação eletromagnética que possui energia compreendida entre alguns eV (elétron-volt) até algumas centenas de keV. Sua produção ocorre em um tubo, a vácuo, onde elétrons são emitidos do cátodo devido ao efeito termiônico. Esses elétrons são então acelerados devido à diferença de potencial existente entre o cátodo e o ânodo. Ao chegar ao ânodo eles são freados rapidamente, emitindo raios X. No processo de freamento, dois fenômenos podem ocorrer: o primeiro é o freamento desses elétrons causando a emissão de um espectro contínuo de energia, também conhecido, nesse caso, como radiação de “bremsstrahlung”; o segundo é a interação dos elétrons, que chegam ao ânodo, com os elétrons da eletrosfera dos átomos que compõe o ânodo, produzindo fluorescência de raios X (Figura 1).

Figura 1– Esquema de um tubo para a produção de raios X.

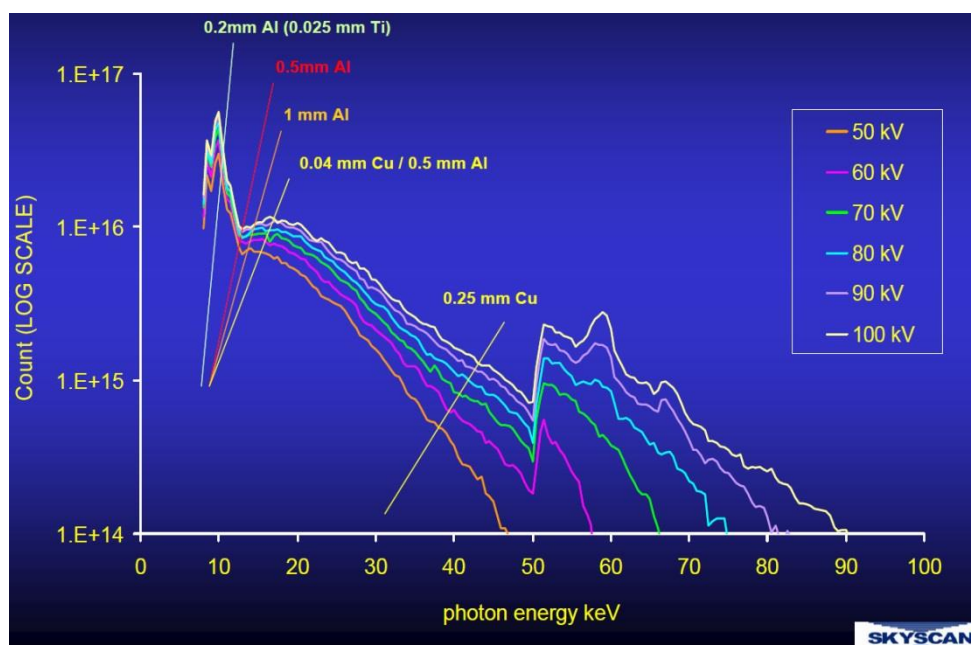


Fonte: Oliveira, 2002

O espectro de raios X que é emitido depende de cada tipo de tubo de produção de raios X. A Figura 2 mostra o espectro de radiação emitida pelo tubo de

raios X do microtomógrafo SkyScan- Bruker, modelo 1172, que foi utilizado nesse trabalho. Nota-se que o espectro de emissão não é simples e por esse motivo compreender detalhadamente todas as interações físicas que ocorrem quando a radiação atravessa a amostra se torna demasiadamente complexo. Além disso, filtros físicos podem ser usados para barrar radiações abaixo de uma determinada energia, alterando também o espectro de emissão de Raios X do tubo.

Figura 2 - Espectro de emissão de Raios X do microtomógrafo 1172 da SkyScan-Bruker. Na figura também estão mostrados as linhas de corte quando se utilizam filtros físicos para barrar as radiações de baixa energia.



Fonte: Skyscan.

3.2 INTERAÇÕES DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Os raios X que são gerados no microtomógrafo podem interagir com a matéria através dos efeitos fotoelétrico e Compton e dos espalhamentos Rayleigh e Thomson. Cada um desses fenômenos físicos está descrito a seguir. Apesar de serem tratados separadamente, por uma melhor compreensão didática, é importante destacar que todos eles possuem certa probabilidade de ocorrer e que efeitos secundários também ocorrem nas amostras. Dessa

maneira, um fóton espalhado por efeito Compton pode produzir um efeito fotoelétrico na região adjacente.

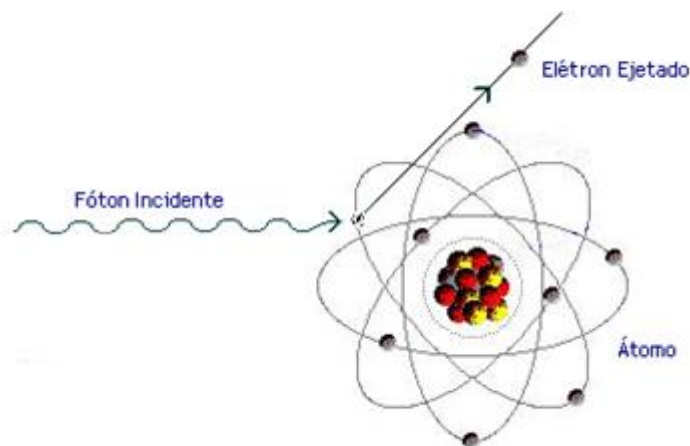
3.2.1 Efeito Fotoelétrico

Se a energia de um fóton, $h\nu$, for maior que a energia de ligação de um elétron ao átomo, e se o fóton for absorvido, o elétron é ejetado com uma energia T tal que:

$$T = h\nu - E_K \quad (1)$$

onde E_K a energia de ligação do elétron na camada K (Figura 3). Os elétrons da camada K possuem uma maior probabilidade de ocorrência em relação às demais camadas atômicas [LEO, 1994].

Figura 3 - Efeito Fotoelétrico.



Fonte: Moreira, 2006.

A seção de choque para o efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2/\text{átomo}$), na camada K , é dado por [KAPLAN, 1978]:

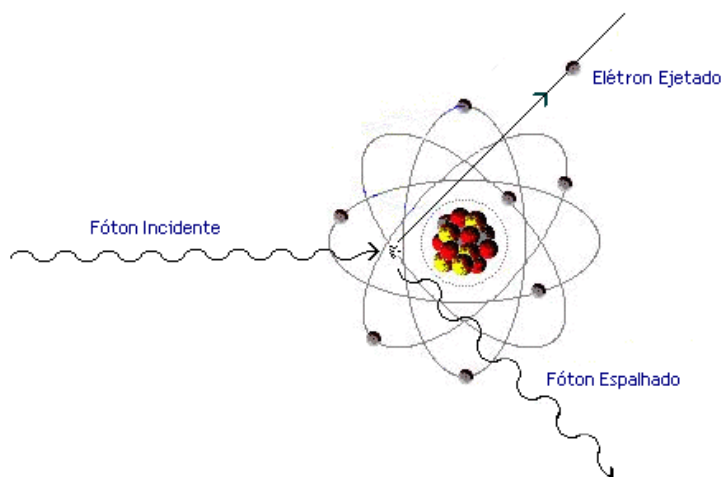
$$\tau_K = \varphi_0 Z^5 \alpha^4 2^{\frac{5}{2}} \left(\frac{mc^2}{h\nu} \right)^{\frac{7}{2}} \quad (2)$$

onde τ_K é a seção de choque da absorção fotoelétrica para a camada K ; $\varphi_0 = 2,67\pi r_0^2$; $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ é o raio clássico do elétron; α é a constante de estrutura fina ($\alpha = \frac{1}{137} = \frac{2\pi e^2}{hc}$); mc^2 é a energia de repouso do elétron e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. Nele, a seção de choque depende do número atômico elevado à quinta potência. Portanto, quanto mais elementos com elevados números atômicos houver numa amostra, maior será sua seção de choque para o efeito fotoelétrico e, conseqüentemente, maior será a predominância desse efeito.

3.2.2 Efeito Compton

O efeito Compton é o espalhamento inelástico de fótons com a matéria (Figura 4). O elétron pode ser considerado livre se a energia do fóton incidente é muito maior que a energia de ligação do elétron ao átomo. Nesse fenômeno parte da energia do fóton incidente é absorvida pelo elétron, que é ejetado com energia cinética, e o restante é emitido como outro fóton, com energia menor [LEO, 1994].

Figura 4 - Efeito Compton.



Fonte: Moreira, 2006.

As energias dos fótons incidente e espalhado são representadas como:

$$E = h\nu \quad (3)$$

$$E' = \frac{E}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \quad (4)$$

onde E é a energia do fóton incidente; E' é a energia do fóton espalhado, e $\alpha = h\nu/m_0c^2$.

A equação (5) mostra a seção de choque total (cm²/átomo) do espalhamento Compton, onde nota-se a dependência linear com o número atômico Z [KAPLAN, 1978].

$$\sigma_c = 2Z\pi r_0^2 \left\{ \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right\} \quad (5)$$

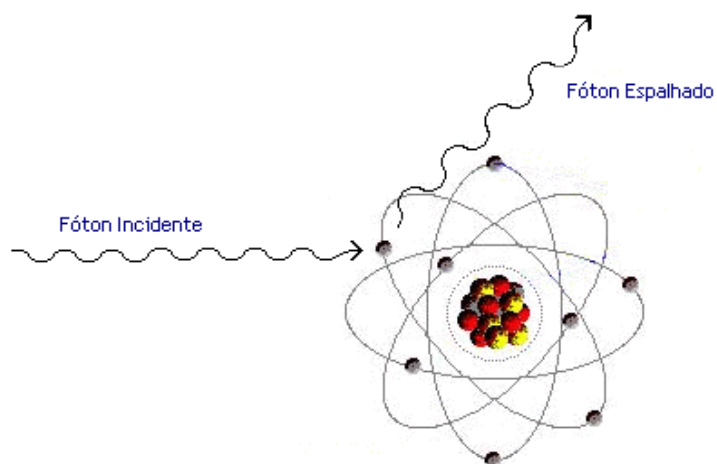
onde $\alpha = \frac{h\nu}{mc^2}$, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, m é a massa do elétron, $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ e Z é o número atômico.

3.2.3 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento elástico, também conhecido como coerente, é o processo em que o fóton incidente sofre apenas um desvio da sua trajetória inicial ao interagir com o campo dos elétrons ligados (Figura 5). Neste processo, todos os elétrons no

átomo participam de maneira coerente. Há apenas uma mudança no momento linear do fóton, mas sua energia inicial é conservada [KAPLAN, 1978].

Figura 5 - Espalhamento Rayleigh.



Fonte: Moreira, 2006.

A seção de choque ($\text{cm}^2/\text{átomo}$) possui uma dependência com o número atômico de acordo com:

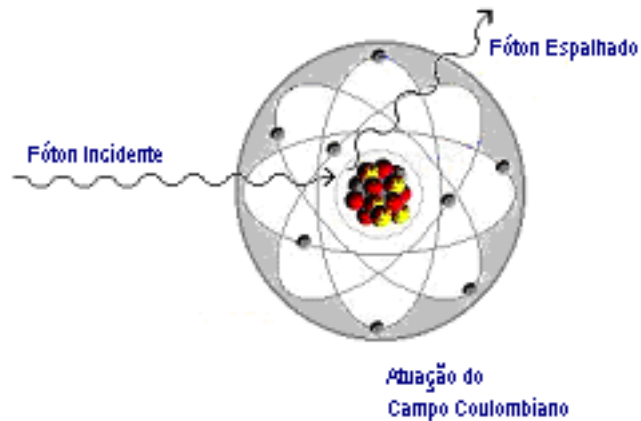
$$d\sigma_R = r_0 |f_\theta|^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} d\Omega \quad (6)$$

onde f_θ é o fator de espalhamento atômico; $d\Omega$ é o ângulo sólido na direção de θ . Para comprimento de onda (λ) grande, $f_\theta \rightarrow Z$, ou seja, há uma dependência quadrática com o número atômico.

3.2.4 Espalhamento Thomson

O espalhamento Thomson ocorre quando um fóton interage com o campo dos elétrons do material fazendo estes oscilarem (Figura 6). Esta oscilação irradia uma nova onda na mesma fase e frequência da onda da radiação incidente. A energia inicial do fóton é conservada com mudança no seu momento linear [KAPLAN, 1978].

Figura 6 - Espalhamento Thomson.



Fonte: Moreira, 2006.

A seção de choque ($\text{cm}^2/\text{átomo}$) do espalhamento Thomson é dada pela equação (7).

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \quad (7)$$

onde: $r_0 = e^2/mc^2$.

3.3 COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO

Para se obter a probabilidade total de interação de um fóton de raios X com a matéria é necessário somar as probabilidades referentes a cada um dos fenômenos apresentados. A probabilidade total, relacionada a cada seção de choque, é dada por:

$$\sigma = \tau_K + \sigma_R + \sigma_T + Z\sigma_C \quad (8)$$

onde τ_K é a seção de choque para o efeito fotoelétrico, σ_R para o espalhamento Rayleigh, σ_T para o Thomson, σ_C para o Compton e Z é o número atômico do material. A seção de choque Compton é multiplicada por Z para levar em conta todos os elétrons do átomo. Multiplicando a equação 8 pela densidade de átomos (átomos/m³), N , obtém-se a probabilidade de interação por unidade de comprimento [LEO, 1994], ou seja:

$$\mu' = N(\tau_K + \sigma_R + \sigma_T) + NZ\sigma_C \quad (9)$$

A probabilidade fornecida pela equação (9) é conhecida como o coeficiente de atenuação linear (μ') e é o inverso do livre caminho médio de um fóton [LEO, 1994]. Nota-se explicitamente a dependência com o número atômico do material. Obviamente que se o material for composto por mais de um elemento, deve-se calcular o número atômico efetivo do mesmo.

3.3.1 Coeficiente de Atenuação Linear e de Massa

Ao penetrar num material de espessura x , uma parte da radiação atravessa o material sem interação. A fração dessa radiação é dada pela expressão [LEIGHTON, 1959]:

$$I = I_0 e^{-\mu' x} \quad (10)$$

onde I é a intensidade (contagens/s) da radiação que atravessa o material sem interação; I_0 é a intensidade da radiação incidente e μ' é o coeficiente de atenuação linear (cm^{-1}). O coeficiente de atenuação linear pode ser escrito como:

$$\mu' = \mu d \quad (11)$$

onde μ é o coeficiente de atenuação de massa (cm^2/g) e d é a densidade volumétrica da amostra (g/cm^3). A equação (10) é válida para uma radiação monocromática que atravessa um material de densidade e composição uniformes.

Já para um feixe de raios X policromático que atravessa uma amostra de composição heterogênea, a lei de geral de atenuação possui a forma

$$I = \int_0^{E_{\text{máx}}} I_0(E) \exp\left[-\int_0^x \mu'(x) dx\right] \quad (12)$$

em que a intensidade é função das energias do feixe e dos inúmeros μ' que compõe o material.

O coeficiente de atenuação linear, conforme a equação 11, depende da densidade do material e, pela equação 9, também é função do número atômico do material. Sendo o material composto por mais de um elemento químico deve-se calcular o valor do seu número atômico efetivo. A forma matemática de se calcular o número atômico efetivo de um material é muito discutido na literatura, possuindo várias fórmulas para o seu cálculo, cada uma devidamente ajustada para as aplicações desejadas. SPIERS (1946) estabeleceu a expressão para se calcular o número atômico efetivo através da expressão

$$Z_{ef} = \left(\sum_i \alpha_i^e Z_i^{2,94}\right)^{\frac{1}{2,94}} \quad (13)$$

onde

$$\alpha_i^e = \frac{n_i Z_i}{\sum_i n_i Z_i}. \quad (14)$$

α_i^e é a fração de elétrons do elemento Z_i presente no material. n_i é a quantidade de átomos do elemento Z_i .

GLASSER (1947) apresentou uma equação para o cálculo do número atômico efetivo baseado na fração de massa ω_i , onde

$$Z_{ef} = \left(\frac{\sum_i \omega_i Z_i^4}{\sum_i \omega_i Z_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

e

$$\omega_i = \frac{n_i A_i}{A_t}. \quad (16)$$

A_i é a massa atômica do elemento i e A_t é a massa atômica total do composto.

HINE (1952) mostrou que o número atômico pode ser calculado, havendo interação apenas por efeito fotoelétrico, através da fórmula

$$Z_{ef}^{3,1} = \sum_i \omega_i Z_i^{3,1}. \quad (17)$$

MURTY (1965) desenvolveu uma equação mais simples que a de Hine levando em conta efeitos Compton em energias intermediárias, sendo o Z_{ef} dado por

$$Z_{ef} = \frac{\sum_i \frac{\omega_i Z_i}{A_i}}{\sum_i \frac{\omega_i}{A_i}} \quad (18)$$

TSAI e CHO (1976), após estudos em tecidos biológicos, alteraram o expoente da equação 13 de 2,94 para 3,4, sendo então dada por

$$Z_{ef} = \left(\sum_i \alpha_i^e Z_i^{3,4} \right)^{\frac{1}{3,4}}. \quad (19)$$

SCHATZLER (1978), em trabalhos com matéria orgânica, propôs uma fórmula para o número atômico efetivo baseado na porcentagem de massa do elemento i , sendo escrita como

$$Z_{ef} = \sum_i \omega_i Z_i. \quad (20)$$

MANNINEN e KOIKKALAINEN (1984) desenvolveram uma equação levando em conta a porcentagem de átomos, α_i^{at} ,

$$Z_{ef} = \left(\frac{\sum_i \alpha_i^{at} Z_i^3}{\sum_i \alpha_i^{at} Z_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

onde

$$\alpha_i^{at} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (22)$$

e sendo n_i , nesse caso, o número de átomos do elemento i .

PUUMALAINEN et al (1977) propuseram uma expressão mais simples que a expressão 21, onde o número atômico efetivo é dado por

$$Z_{ef} = \sum_i \alpha_i^{at} Z_i. \quad (23)$$

3.4 MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X

A microtomografia computadorizada de raios X (μ CT) é uma técnica não destrutiva capaz de fornecer imagens da região interna de objetos. Para isso, baseia-se no mapeamento da atenuação sofrida pela radiação incidente ao

atravessar o material. A radiação que não é atenuada pelo material é detectada em uma câmera CCD.

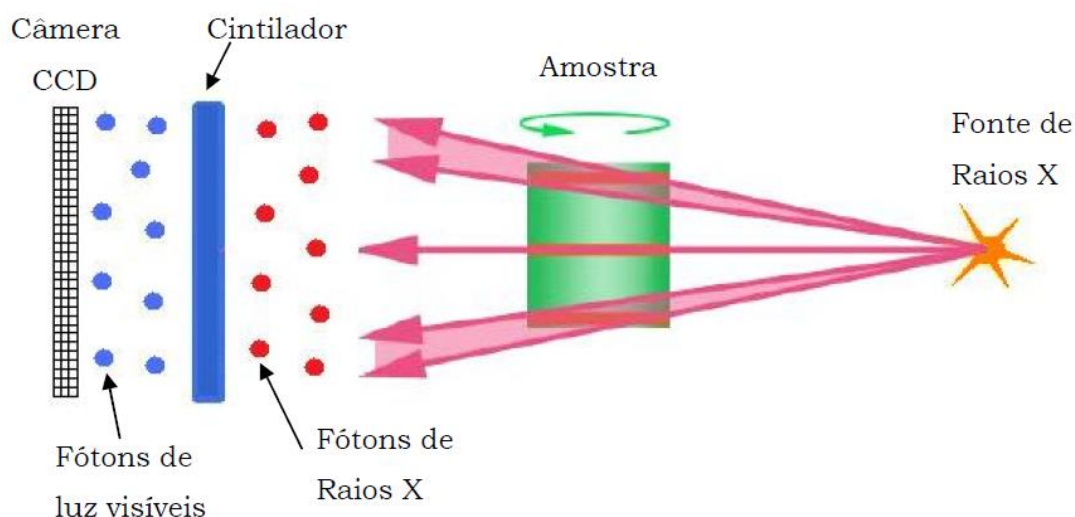
Após se obter várias projeções da amostra (para isso, rotaciona-se a amostra), algoritmos de reconstrução fornecem imagens das seções 2D da mesma. O empilhamento das seções 2D fornecem uma imagem 3D da amostra.

3.4.1 Aquisição dos Dados

Na microtomografia, a aquisição dos dados é feita por uma câmera CCD (*Charge Coupled Device*). Ela é formada por um conjunto de sensores, dispostos em uma matriz de linhas e colunas.

As câmeras CCDs são sensíveis à luz, sendo necessário o uso de cintiladores. Os cintiladores convertem os raios X em luz visível e estas chegam aos sensores da câmera CCD. Lá a luz é convertida em um sinal de corrente – a intensidade do sinal é proporcional à intensidade da luz que incide no sensor. A corrente produz um sinal analógico que é ampliado e convertido em um sinal digital. Esse sinal é então gravado no computador em valores de tons de cinza – variam de 0 a 255. A Figura 7 mostra uma representação do sistema de aquisição de dados.

Figura 7 – Representação do sistema de aquisição de dados da câmera CCD.



3.4.2 Algoritmo de Reconstrução de Imagens

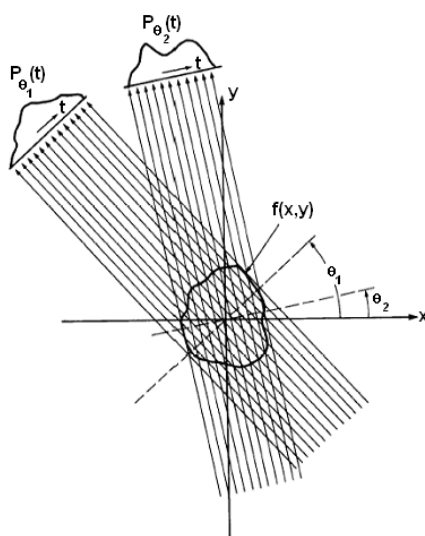
O algoritmo envolvido na obtenção das imagens é o de Retroprojeção Filtrada [GULLBERG et al, 1986]. O valor medido da atenuação de um feixe de radiação (ou uma projeção) é associado a todos os elementos ao longo do feixe. A sobreposição de retroprojeções feitas em diferentes ângulos θ fará com que se crie um contraste entre elementos de coeficientes de atenuação diferentes. Dessa forma, quanto maior for o número de projeções, mais nítida será a imagem.

Nesse algoritmo é obtida uma solução aproximada que leva em conta que a atenuação do feixe é uniforme sobre todo trajeto dos raios X na amostra, sendo, portanto, a atenuação calculada proporcional à atenuação medida.

Considerando o feixe como uma linha que atravessa a amostra, o objeto é modelado a partir de uma distribuição da atenuação dos raios X ao longo desta linha; a integral sobre ela representa a atenuação total sofrida pelo feixe que atravessa o objeto.

A projeção é formada pela combinação de um arranjo de integrais de linha de uma coleção de raios paralelos denotada por $P_{\theta}(t)$ para um θ constante (Figura 8).

Figura 8 - Projeções paralelas dadas pelo arranjo de raios paralelos para diferentes ângulos.



Fonte: Kak e Slaney, 1999.

onde:

$$P_{\theta}(t) = \int_{(\theta,t)} f(x,y) ds \quad (24)$$

e $f(x,y)$ é uma função bidimensional das integrais de linha dos parâmetros θ e t . Para uma rotação de 180° , o algoritmo usa a equação:

$$f(x,y) = \int_0^\pi Q_{\theta}(x\cos\theta + y\sin\theta) d\theta \quad (25)$$

onde:

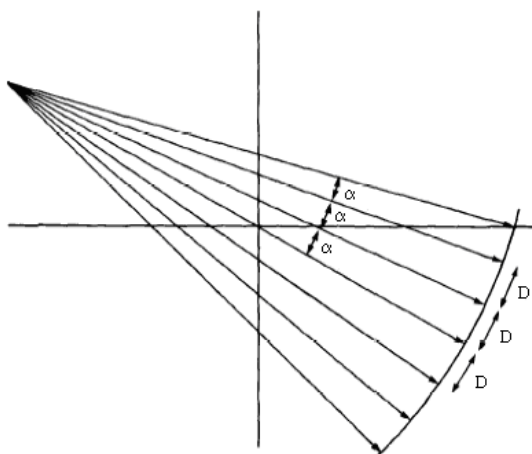
$$Q_{\theta}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{\theta}(w) |w| e^{j2\pi w t} dw \quad (26)$$

$S_{\theta}(w)$ é uma transformada unidimensional de Fourier da projeção $P_{\theta}(t)$ [KAK e SLANEY, 1999].

O tomógrafo utilizado nesse trabalho não utiliza feixes paralelos de raios X, mas sim, um feixe cônico. A Figura 9 mostra um exemplo em que os detectores são moldados em forma de arco, fazendo com que a radiação incida com espaços iguais dados por D. Já a Figura 10 mostra detectores em um arranjo plano, mostrando que as linhas de radiação não chegam aos detectores com espaçamentos iguais. Assim, a função $f(x,y)$ não pode ser utilizada da maneira que foi expressa na equação 25. Para radiação de feixe cônico a função tem que ser expressa em coordenadas polares:

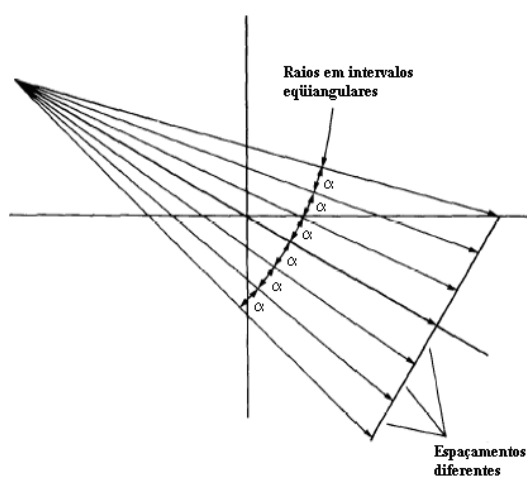
$$x = r\cos\phi \quad y = r\sin\phi \quad (27)$$

Figura 9 - Arranjo tomográfico com detectores alinhados na forma de um semicírculo.



Fonte: Kak e Slaney, 1999.

Figura 10 - Arranjo tomográfico com mesmo ângulo entre as linhas de radiação incidente e com espaçamentos diferentes de chegada aos detectores.

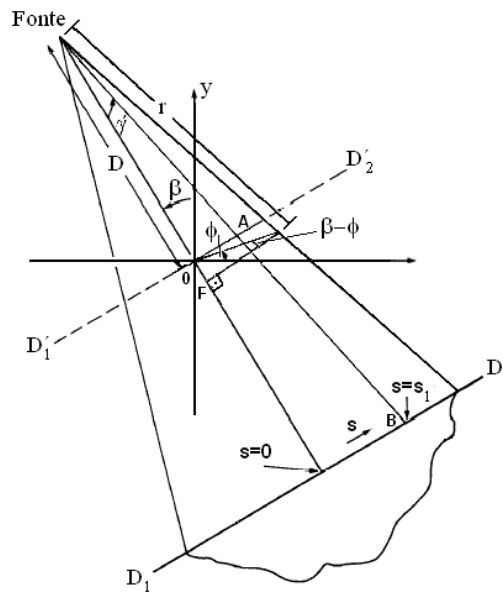


Fonte: Kak e Slaney, 1999.

Considere o esquema mostrado na Figura 11, com dois detectores imaginários D'_1 e D'_2 , passando pela origem, e as seguintes transformações:

$$\begin{cases} t = s \cos \gamma \\ \theta = \beta + \gamma \\ t = \frac{sD}{\sqrt{D^2 + s^2}} \\ \theta = \beta + \tan^{-1} \frac{s}{D} \end{cases} \quad (28)$$

Figura 11 - Esquema de transformação das coordenadas cartesianas em polares.

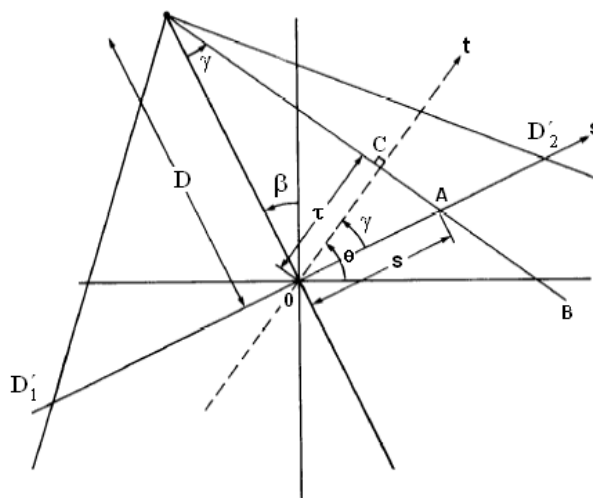


Fonte: Kak e Slaney, 1999.

A função $f(r, \phi)$, juntamente com os parâmetros descritos anteriormente, com o esquema mostrado na Figura 12 e algumas transformações matemáticas, pode ser escrita como [KAK e SLANEY, 1999]:

$$f(r, \phi) = \frac{1}{2} \int_{-\tan^{-1}(\frac{s_m}{D})}^{2\pi - \tan^{-1}(\frac{s_m}{D})} \int_{-s_m}^{s_m} P_{\beta+\gamma} \left(\frac{sD}{\sqrt{D^2 + s^2}} \right) \cdot h[r \cos(\beta + \tan^{-1}(\frac{s}{D}) - \phi)] \frac{D^3}{(D^2 + s^2)^2} ds d\beta \quad (29)$$

Figura 12 - Parâmetros usados no algoritmo de reconstrução de imagem.



Fonte: Kak e Slaney, 1999.

onde S_m é o maior valor de s em cada projeção que corresponde a t_m em projeções paralelas e a expressão $P_{\beta+\gamma} \left(\frac{sD}{\sqrt{D^2+s^2}} \right)$ corresponde à integral do raio \overline{SA} na projeção paralela $P_\theta(t)$.

4. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AMOSTRAS POR IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS

O estudo de amostras, com o objetivo de caracterizá-las quimicamente, tem se tornado um tema recorrente dentro das inúmeras aplicações da microtomografia de raios X. Porém, não existe, até o momento, dentre as principais empresas que fabricam equipamentos de tomografia, softwares e metodologias de medidas que permitam uma análise química dos constituintes da amostra. Há a possibilidade, para os pesquisadores, de desenvolver softwares específicos para esse fim. Porém, deve-se destacar que essa seria uma atividade complexa, tendo que envolver inúmeros profissionais. Por isso e dentro desse contexto, nós temos trabalhado desde 2010 com o objetivo de caracterizar quimicamente amostras de uma maneira simples, usando para isso, as ferramentas computacionais já disponíveis aos pesquisadores e realizando medidas com um equipamento comercial [JUSSIANI e APPOLONI, 2015].

4.1 TRABALHOS REALIZADOS NO MESTRADO

Durante o trabalho de mestrado, o objetivo foi relacionar o tom de cinza médio das amostras com suas densidades e números atômicos efetivos. Para isso, amostras de ardósia, alumínio, mármore branco, fluorita, hematita e galena foram usadas como amostras padrões. Suas densidades foram medidas gravimetricamente e, para o cálculo do número atômico efetivo das amostras, foi utilizada a equação (13)

$$Z_{ef} = \sqrt[2,94]{f_1 \times (Z_1)^{2,94} + f_2 \times (Z_2)^{2,94} + f_3 \times (Z_3)^{2,94} + \dots}$$

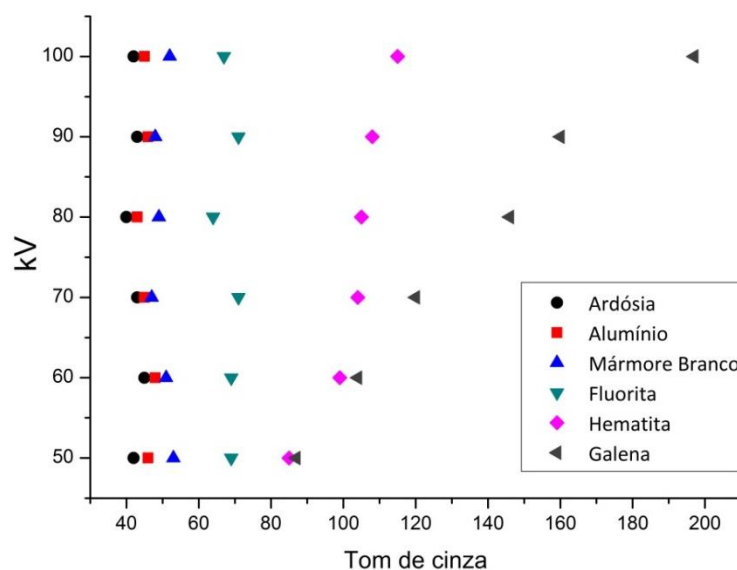
onde f_n é a fração do número total de elétrons associado a cada elemento e Z_n é o número atômico de cada elemento (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores das densidades e números atômicos efetivos para as amostras padrões.

Amostras	Densidade (g/cm³)	Número Atômico Efetivo
Ardósia	2,46 ± 0,26	13,0
Alumínio	2,52 ± 0,27	13,1
Mármore Branco	2,85 ± 0,32	15,1
Fluorita	2,88 ± 0,25	16,6
Hematita	4,95 ± 0,77	22,9
Galena	6,84 ± 0,55	77,3

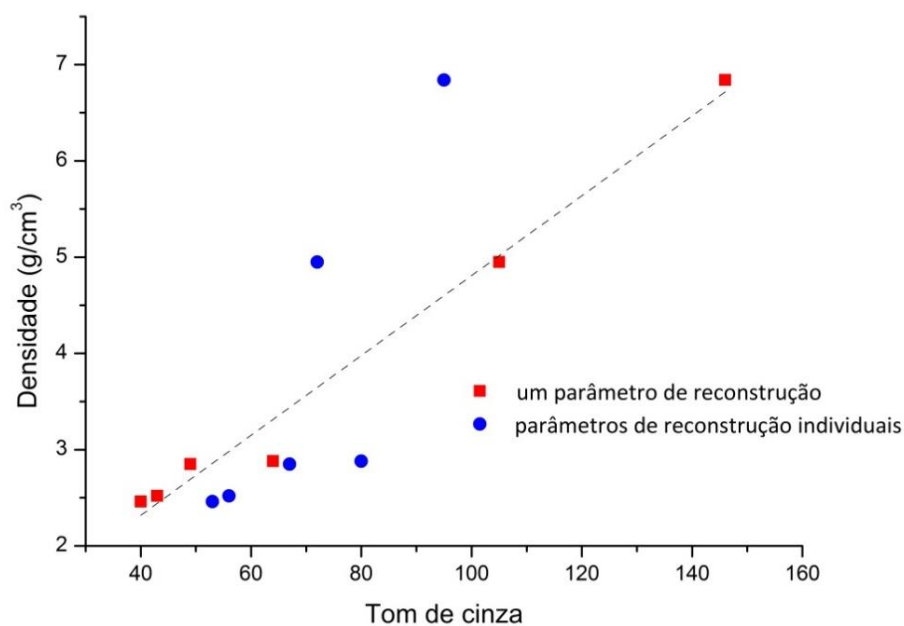
As amostras foram moldadas em formato cilíndrico com 6 mm de diâmetro por 5 mm de altura e inseridas uma sobre a outra dentro de um cilindro de plástico e tomografadas em tensões que variaram de 50 kV até 100 kV usando um microtomógrafo SkyScan-Bruker modelo 1172. O objetivo de variar a tensão era verificar se os valores de tom de cinza médio de cada amostra variavam em função da tensão aplicada no tubo de raios X. Dentre as amostras, a galena teve variação de 56% do valor médio de cinza (Figura 13). Por isso ela foi excluída como uma possível amostra padrão. Dessa forma, é importante que antes de escolher as amostras padrões que serão usadas seja verificada a dependência do tom de cinza médio com as possíveis tensões usadas no tubo de raios X.

Figura 13- Variação do tom de cinza médio das amostras em relação à tensão aplicada no tubo de raios X



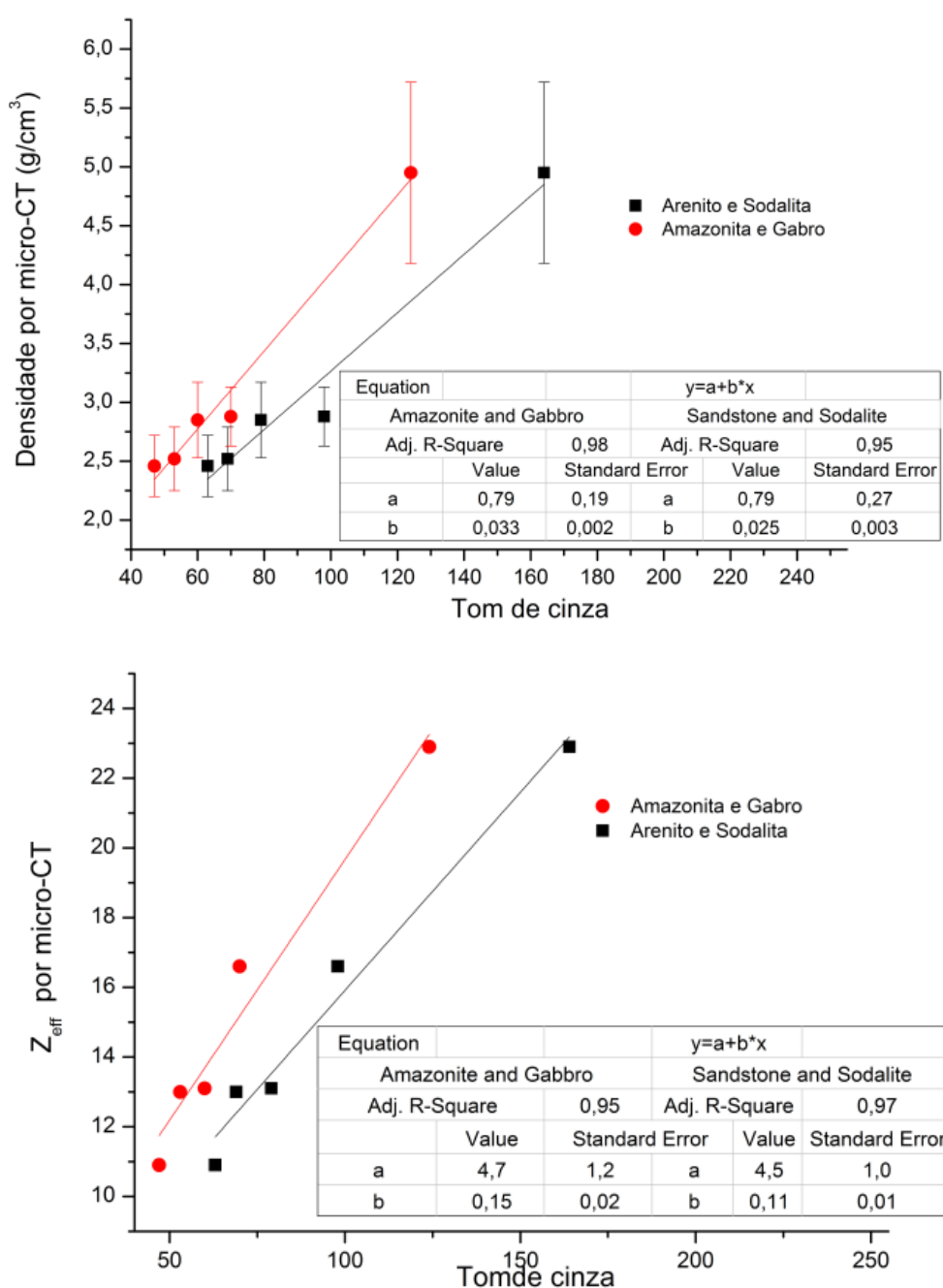
Outro resultado interessante obtido nessa pesquisa foi em relação à reconstrução das amostras. Relacionar o tom de cinza médio, característico de cada amostra, com sua densidade e número atômico efetivo, só é possível se for usado apenas um parâmetro de reconstrução para todas as amostras (como no exemplo para a densidade, Figura 14).

Figura 14- Relação entre densidade e tom de cinza das amostras. Só é possível estabelecer uma relação matemática entre as variáveis quando apenas um parâmetro de reconstrução é usado.



Ensaio foram realizados com dois conjuntos de amostras com o objetivo de determinar os valores da densidade e número atômico efetivo através de ajustes lineares obtidos com as amostras padrões (Figura 15). O primeiro conjunto de amostras, amazonita e gabro, possuem valores de densidades e números atômicos efetivos que estão dentro da faixa de valores das amostras padrões; no segundo conjunto, arenito e sodalita, esses valores estão fora do intervalo.

Figura 15 – Ajustes lineares obtidos com as amostras padrões para a densidade (gráfico superior) e o número atômico efetivo (gráfico inferior)



Com os ajustes lineares, foi possível determinar os valores das densidades e dos números atômicos efetivos das quatro amostras analisadas e comparar com os valores teóricos (Z_{ef}) e experimentais (densidade). Os resultados obtidos para os valores das densidades através dos ajustes lineares concordaram, dentro do intervalo de um desvio padrão, com os valores obtidos experimentalmente; o mesmo ocorreu para o número atômico efetivo exceto para as amostras Arenito e Sodalita (Tabela 2). É importante ressaltar nesse caso que essas amostras são uma extrapolação dos ajustes lineares obtidos, visto que os valores das densidades e números atômicos efetivos estão fora dos valores das amostras padrões. Nesse contexto, os resultados foram satisfatórios uma vez que ficou demonstrada a necessidade de se obter amostras padrões com valores de densidades e números atômicos efetivos específicos em relação ao que se pretende analisar.

Tabela 2 – Comparação entre os valores das densidades e números atômicos efetivos obtidos pela microtomografia e os valores experimentais e teóricos.

Amostra	DENSIDADE		NÚMERO ATÔMICO EFETIVO	
	Densidade gravimétrica (g/cm ³)	Densidade por micro-CT (g/cm ³)	Z_{ef} teórico	Z_{ef} por micro-CT
Amazonita	2,5 ± 0,2	2,5 ± 1,0	13,0	12,2 ± 2,2
Gabro	3,0 ± 0,2	3,2 ± 1,3	14,6	15,9 ± 2,6
Arenito	1,9 ± 0,2	2,1 ± 1,0	12,0	9,8 ± 1,4
Sodalita	2,2 ± 0,2	2,1 ± 1,0	11,7	10,1 ± 1,3

Todos os resultados obtidos até então, mostraram ser possível determinar os valores de densidade e número atômico efetivo de um material, usando para isso, amostras padrões de composição conhecida.

4.2 NOVO MODELO EMPÍRICO PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS USANDO IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS

4.2.1 Introdução

Dando continuidade a essa linha de pesquisa, pensou-se em melhorar alguns parâmetros, como a escolha das amostras padrões e porta-amostras.

A escolha de rochas como amostras padrões, apesar de ter tido bons resultados, gera um alto desvio de tom de cinza da amostra. Isso se dá devido à heterogeneidade das amostras. Isso pode ser minimizado escolhendo amostras com composições mais homogêneas, tais como óxidos ou outros compostos encontrados em laboratórios (em sua maioria com índices de pureza acima de 99%). No princípio, levantou-se um conjunto de amostras com um grande intervalo de densidades – da ordem de 2 até 6 g/cm³ – e também de número atômico efetivo – de 11 até 45. Isso foi feito com a intenção de se poder levantar uma reta de calibração onde seria possível determinar uma grande quantidade de materiais. Entretanto, ao fazer tomografias para obter o tom de cinza característico de cada amostra e relacioná-los com as densidades e números atômicos efetivos das amostras, os resultados não foram nada satisfatórios. Ocorreu uma espécie de saturação na distribuição de tons de cinza entre as amostras, mostrando que não é possível criar uma curva de calibração abrangendo uma gama de densidades e números atômicos efetivos. Com isso, começou-se a trabalhar com um conjunto de amostras com intervalos mais estreitos.

Realizando testes com várias amostras, percebeu-se que a escolha de qual amostra usar como padrão deve ser cuidadosa. Alguns compostos químicos podem ter uma banda de absorção dentro da faixa de energia de raios X emitida pelo tubo ou ainda se o padrão tiver uma estrutura cristalina pode ocorrer o fenômeno da difração. O resultado será um tom de cinza da amostra acima ou abaixo do valor que ela teria se esses fenômenos não ocorressem.

Outra melhoria proposta seria na disposição espacial das amostras para tomografar. Em vez de colocar uma sobre a outra, como feito no mestrado, optou-se por criar um porta-amostra onde as amostras estariam uma ao lado da outra. Essa

alteração permitiria uma comparação entre os tons de cinza em apenas uma fatia da amostra; também seria mais apropriado devido à forma de cone com que a radiação atravessa a amostra (regiões centrais possuem uma maior densidade de fótons do que em regiões superiores/inferiores).

Por fim, estudou-se a possibilidade de se normalizar a distribuição de tons de cinza. Para isso, o material de menos atenuação (ar, nesse caso) seria o tom com valor zero e a amostra de maior atenuação teria o valor de cinza 255. Isso possibilitaria, a princípio, descrever mais corretamente amostras diferentes com tons de cinza próximos.

4.2.2 Equação Empírica

Alguns resultados preliminares indicavam que, usando amostras padrões, não era possível estabelecer relações lineares entre a densidade e número atômico efetivo com o tom de cinza característico da amostra. Porém não há nenhum embasamento teórico que permitisse explicar os resultados. A princípio, usando amostras com densidades e números atômicos efetivos conhecidos, seria possível criar uma curva de calibração e, a partir dela, extrair informações sobre essas grandezas de amostras desconhecidas. Isso evidenciou que o insucesso nesses testes se devia à forma com que os dados eram trabalhados. Dentro da metodologia de raios X, inúmeras pesquisas, com o objetivo de caracterizar quimicamente amostras, utilizam a metodologia de dupla energia. Essa técnica consiste em tomografar uma amostra junto com materiais conhecidos em duas energias, chamadas tomografias de alta energia (AE) e de baixa energia (BE). O coeficiente de atenuação linear, μ , é função da densidade (d) e do número atômico efetivo (Z_{ef}) por uma expressão do tipo [ALVAREZ e MACOVSKI, 1976]

$$\mu_E(d, Z_{ef}) = \alpha_E d Z_{ef}^{m_E} + \beta_E d \quad (30)$$

e seu valor depende da energia dos raios X que atravessam o material. α_E , m_E e β_E são constantes que, obtidas através da solução do sistema de equações

$$\begin{cases} \mu_{AE}(d, Z_{ef}) = \alpha_{AE} d Z_{ef}^{m_{AE}} + \beta_{AE} d \\ \mu_{BE}(d, Z_{ef}) = \alpha_{BE} d Z_{ef}^{m_{BE}} + \beta_{BE} d \end{cases} \quad (31)$$

permite determinar os valores de d e Z_{ef} de amostras de desconhecidas. Para caracterização de elementos químicos, não há ambiguidades na determinação do Z_{ef} . Já para compostos, existe uma grande discussão entre os pesquisadores sobre qual o melhor modelo matemático que descreveria os resultados experimentais obtidos. Isso já gera um problema na técnica de dupla energia uma vez que não há consenso de qual expressão usar. Além disso, inúmeros compostos podem ter o valor de Z_{ef} e d muito próximos, tornando a análise dos resultados complexa. Isso se minimiza no fato de que o pesquisador, para grande maioria dos casos, já possui algumas informações relativos à amostra, permitindo criar uma lista de possíveis materiais presentes em sua composição. Mesmo fora dessa discussão, a técnica de dupla energia é considerada sensível, pois quaisquer artefatos presentes nas imagens ou mesmo seu deslocamento durante a aquisição dos dados podem influenciar os resultados. Também se deve destacar a necessidade de algoritmos de reconstrução complexos, exigindo do pesquisador conhecimentos específicos para uma correta manipulação dos dados. Apenas com esses exemplos evidencia-se que a técnica de dupla energia é demasiadamente demorada (pois é necessário tomografar duas vezes a amostra) e complexa sem ter a segurança de bons resultados [YING et al, 2006; ALVES et al, 2014].

Desde os trabalhos desenvolvidos anteriormente, sempre buscamos caracterizar amostras não em duas, mas em apenas uma energia. Propõe-se aqui um modelo que seja capaz de caracterizar amostras quimicamente realizando apenas uma tomografia. Fazendo uma relação com a equação 30, os diferentes coeficientes de atenuação linear de uma amostra estão diretamente relacionados aos seus tons de cinza em uma imagem microtomográfica. Assim, tem-se uma primeira hipótese:

$$\mu_E(d, Z_{ef}) \propto TC \quad (32)$$

onde TC é o tom de cinza da amostra. A segunda hipótese relaciona essa atenuação (ou tom de cinza) às propriedades físicas da amostra, a saber, densidade e número atômico efetivo, chegando à relação

$$\mu_E(d, Z_{ef}) \propto TC = adZ_{ef}^m. \quad (33)$$

sendo a uma constante de proporcionalidade.

A proposta é relacionar o tom de cinza de um determinado material com sua densidade vezes o número atômico efetivo elevado a um expoente m . O valor de m pode ser obtido experimentalmente, pois conhecendo o tom de cinza das amostras-padrões e conseqüentemente suas densidades e números atômicos efetivos, consegue-se determinar um valor médio característico para aquele conjunto de amostras. Essa relação é mais simples do que a usada pela técnica de dupla energia, pois não há a necessidade de se fazer duas tomografias para se caracterizar quimicamente amostras desconhecidas. Agora, não estamos mais caracterizando um material por sua densidade e número atômico efetivo de maneira separada. Ao contrário, o valor de dZ_{ef}^m é que caracteriza um material.

Inúmeras são as vantagens ao se propor esse modelo. A primeira, como já apresentado, é o fato de ser necessária apenas uma tomografia para a análise. Isso obviamente reflete no tempo gasto para se fazer as medidas como também para reconstruir as imagens. Aliás, escolhendo amostras-padrões em que o seu tom de cinza não é função da tensão aplicada no tubo de raios X, a escolha da energia é indiferente. Indiferente, é claro, para as amostras-padrões; pode não ser para os materiais desconhecidos. A segunda vantagem é que podemos caracterizar um material pelo seu tom de cinza médio. Com isso, mesmo que ocorram artefatos nas imagens microtomográficas, seus efeitos são minimizados quando se considera uma média de um conjunto grande de fatias, fazendo com que esse modelo seja robusto. Em terceiro podemos destacar que não há a necessidade de nenhum algoritmo para se tratar os dados, facilitando a análise dos dados. Pelo contrário, qualquer

pesquisador com conhecimentos básicos em microtomografia é capaz de usar esse modelo. Outra vantagem, a quarta, é que o modelo é capaz de caracterizar qualquer tipo de material, pois para qualquer tipo de amostra basta uma escolha adequada de amostras-padrões.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

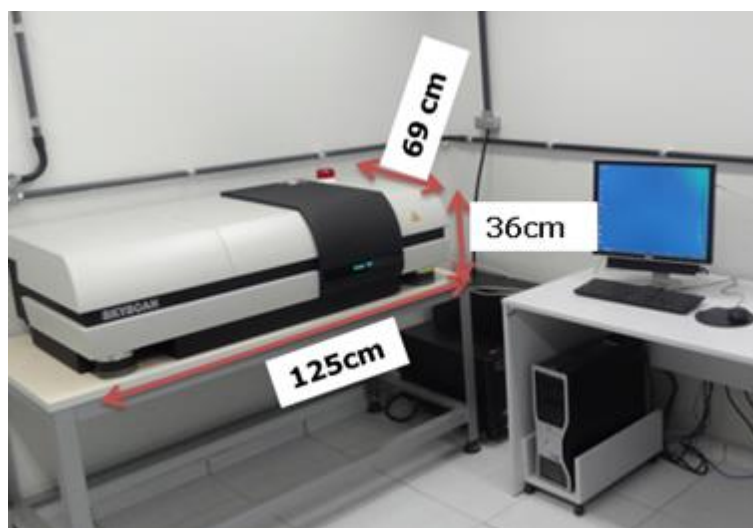
5.1 SISTEMAS MICROTOMOGRÁFICOS

Para a realização desse trabalho foram usados dois microtomógrafos: os modelos 1172 e o 1173 da SkyScan-Bruker. Ambos os equipamentos estão instalados no Laboratório Multiusuário de Aplicações de Raios X da Universidade Estadual de Londrina (LARX/UEL).

5.1.1 SkyScan-Bruker 1172

Sua composição é basicamente um tubo de raios X, sistema de posicionamento/movimentação da amostra, sistema de intensificação do sinal (cintilador) e uma CCD (detector). A Figura 16 mostra o equipamento utilizado com suas dimensões.

Figura 16– Microtomógrafo SkyScan-Bruker 1172 instalado no LARX/UEL.



Fonte: do autor.

O microtomógrafo possui um tubo de raios X microfoco com anodo de tungstênio, modelo Hamamatsu L7901-01, refrigerado a ar. A tensão de operação do

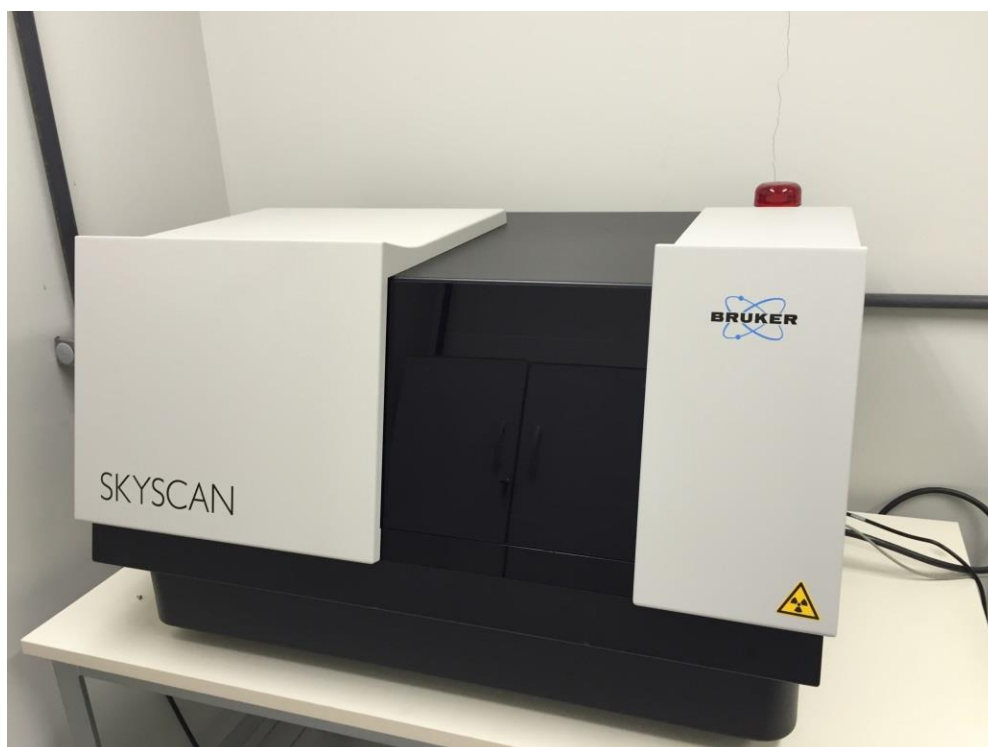
equipamento pode variar de 20 kV até 100 kV, a corrente de 0 a 250 μ A, ambos valores associados para fornecer uma potência máxima de 10 W.

A detecção é feita através de uma CCD de 11 Mp, modelo Hamamatsu C4742-55-12HRF, 12 bit, refrigerada pelo efeito Peltier. O tamanho de cada célula da CCD é de 5,9 x 5,9 μ m, resultando em uma área efetiva de 15,5 x 23,6 mm.

5.1.2 SkyScan-Bruker 1173

O modelo 1173 da SkyScan-Bruker (Figura 17) consiste de um tubo de raios X com anodo de tungstênio (W), com capacidade de operação de até no máximo 130 kV e 8W de potência, um detector flat-panel, com uma matriz de 2240x2240 pixels, além de sistemas de posicionamento da amostra.

Figura 17 - Microtomógrafo SkyScan-Bruker 1173 instalado no LARX/UEL.

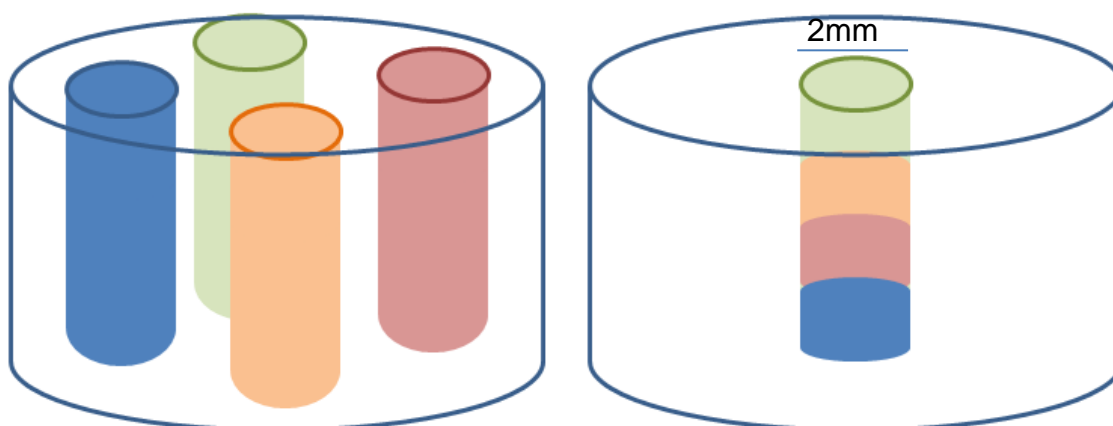


Fonte: do autor.

5.2 PORTA-AMOSTRAS

Para a realização das medidas, tanto as amostras-padrões quanto as desconhecidas foram inseridas em dois tipos diferentes de porta-amostras: um cilindro de nitanyl ou em canudo plástico. Os dois materiais são praticamente transparente aos raios X; adequados ao objetivo. Com esses materiais pode-se construir porta-amostras em que as amostras são colocadas lado-a-lado (Figura 18 – esquerda) ou sobrepostas (Figura 18 – direita), de acordo com o interesse.

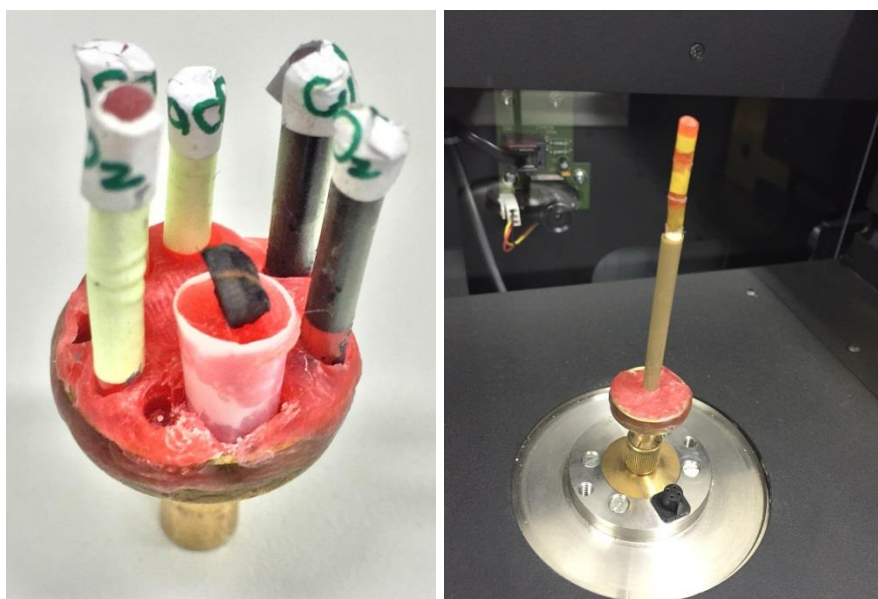
Figura 18 - Modelos de porta-amostras construídos.



Fonte: do autor.

Colocando as amostras em canudos plásticos, é possível montar um conjunto de padrões “móveis” de acordo com o interesse da pesquisa, já que cada amostra-padrão pode ser colocada em um canudo diferente (Figura 19 - esquerda). Além disso, para obter maiores resoluções nas imagens, é possível colocar as amostras padrões uma sobre a outra (Figura 19 - direita).

Figura 19 – Amostras-padrões em canudos plásticos (esquerda) e dispostas uma sobre a outra (direita).



Fonte: do autor.

5.3 AMOSTRAS-PADRÕES

A escolha das amostras-padrões não é aleatória, baseada apenas, por exemplo, em materiais disponíveis. Na escolha das amostras-padrões que serão usadas para a determinação de curvas de calibração, alguns aspectos devem ser considerados:

- As amostras devem ter valores de dZ_{ef} em uma faixa limitada; intervalos muito grandes podem ocasionar a saturação na distribuição de tons de cinza.
- As amostras devem possuir um alto grau de pureza, evitando possíveis variações na determinação da densidade e número atômico efetivo. Porém, nada impede que amostras heterogêneas sejam usadas.
- Devem ser evitadas amostras em que haja algum fenômeno, como difração ou borda de absorção, que alteraria o valor do tom de cinza da amostra.
- Em contrapartida, não há problemas em usar amostras porosas. Há vários programas, entre eles o ImageJ, que fornece um histograma com a distribuição de tons de cinza. Para amostras porosas, pode-se utilizar o valor da moda da distribuição de tons de cinza para caracterizar o padrão.

Vários ensaios foram realizados para a escolha das amostras-padrões. Amostras de óxido de alumínio (Al_2O_3), hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], dióxido de manganês (MnO_2), óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cálcio (CaCl_2), nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$], sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de zinco (ZnSO_4), carbonato de cálcio (CaCO_3), cloreto de estrôncio (SrCl_2), óxido de cobre (CuO) e cloreto de cobre (CuCl_2) foram testadas. A princípio esperava-se, em uma grande faixa de dZ_{ef} , ter um conjunto de amostras-padrões que pudessem ser usadas na caracterização de uma gama muito grande de amostras. Mas o que ficou claro nas medidas testes é que se obtém melhores resultados estreitando essa faixa. Assim, após vários testes, dois conjuntos de amostras padrões foram obtidos. Para materiais com baixa densidade e número atômico efetivo, as melhores amostras a serem usadas eram, em ordem decrescente de dZ_{ef} , TiO_2 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Para valores mais altos de dZ_{ef} , CuO , MnO_2 , TiO_2 , ZnSO_4 , e CaCO_3 . Elas foram escolhidas porque os valores do tom de cinza característicos tinham pouca variação ao se variar as tensões aplicadas no tubo. Além desses padrões também podemos usar a atmosfera local como referência. Os valores das densidades e números atômicos efetivos (calculado através da equação de Spiers) dessas amostras de referência estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores das densidades e números atômicos efetivos das amostras-padrões usadas no trabalho.

		DENSIDADE (g/cm³)	NÚMERO ATÔMICO EFETIVO
Conjunto 1	TiO_2	3,84	18,5
	CaCl_2	2,15	18,2
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2,24	17,6
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,5	13,1
	Ar atmosférico	0,001	7,2
Conjunto 2	CuO	6,31	26,7
	MnO_2	5,03	21,3
	TiO_2	3,84	18,5
	ZnSO_4	3,54	18,2
	CaCO_3	2,70	15,0
	Ar atmosférico	0,001	7,2

Os valores dos números atômicos efetivos mostrados na Tabela 3 foram determinados usando a equação (13). Porém, como foi discutido anteriormente, existem várias equações apresentadas na literatura para a determinação do Z_{ef} (Tabela 4). Como não há um consenso entre os pesquisadores sobre a melhor equação para se determinar o número atômico efetivo de um material, optou-se por usar os valores da Tabela 3.

Tabela 4 - Valores calculados dos números atômicos efetivos das amostras-padrões.

	AMOSTRAS	SPIERS	GLASSER	HINE	MURTY	TSAI	SCHATZLER	MANNINEN	PUUMALAINEN
Conjunto 1	TiO₂	18,5	20,5	20,8	12,7	18,9	16,4	17,5	12,7
	CaCl₂	18,2	18,3	20,0	18,0	18,2	18,1	18,2	18,0
	Ca(OH)₂	17,6	18,3	18,3	7,6	16,7	14,3	15,4	9,25
	Ca(NO₃)₂	13,1	15,7	14,5	9,1	13,7	10,8	12,0	9,1
	Ar atmosférico	7,2	7,2	7,7	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Conjunto 2	CuO	26,7	28,4	31,8	18,5	27,0	24,8	25,9	18,5
	MnO₂	21,3	23,7	24,0	13,7	21,7	18,7	20,1	13,7
	TiO₂	18,5	20,5	20,8	12,7	18,9	16,4	17,5	12,7
	ZnSO₄	22,4	26,5	25,5	13,0	23,1	18,5	20,6	13,0
	CaCO₃	16,9	17,4	18,6	14,8	17,0	16,3	16,6	14,8
	Ar atmosférico	7,2	7,2	7,7	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2

5.4 SOFTWARES UTILIZADOS

A metodologia de microtomografia de raios X dispõe de vários equipamentos comerciais que vem acompanhado de softwares específicos, tanto para aquisição das imagens quanto para analisá-las. Nos próximos itens estão listados os softwares usados nesse trabalho. Todos de simples manipulação.

5.4.1 Softwares SkyScan 1172 e 1173

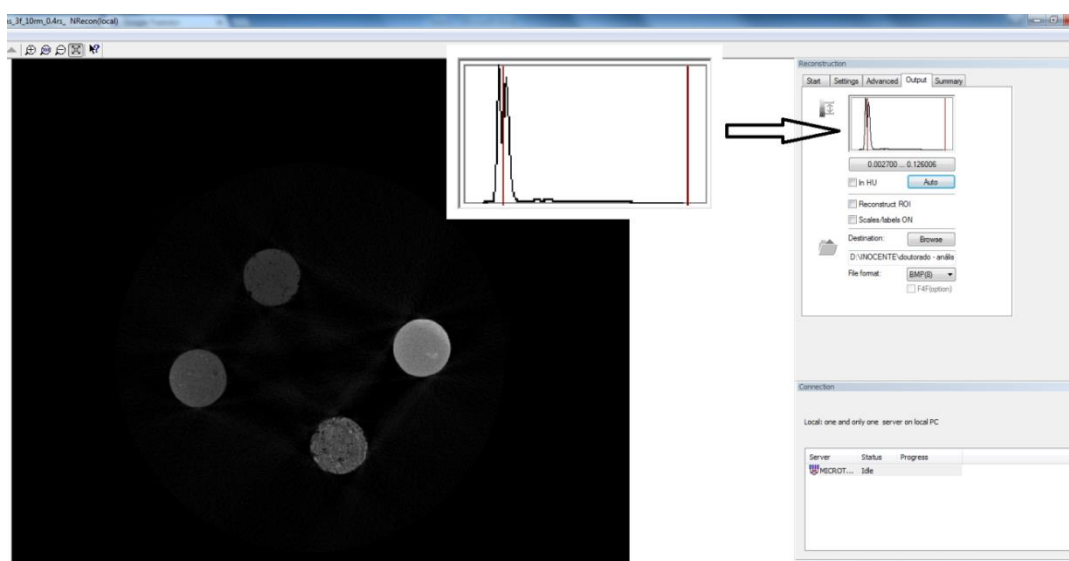
Esses softwares controlam todos os parâmetros de aquisição de dados. Parâmetros como a escolha da tensão no tubo, corrente, resolução espacial,

quantidade de *frames*, filtros físicos, tempo de exposição e se serão tomados dados em 180° ou 360° são ajustados. Todos esses parâmetros de aquisição serão mostrados juntamente com as medidas realizadas no capítulo de resultados e discussões.

5.4.2 Software NRecon

Esse software é o responsável por fazer as reconstruções das imagens através de um algoritmo de retroprojeção filtrada, baseado nas imagens microtomográficas adquiridas pelos softwares SkyScan 1172 e 1173 . No software há uma opção de “*preview*” que permite uma visualização de uma dada fatia reconstruída. Isso é feito para que sejam ajustados alguns parâmetros de reconstrução. Esses parâmetros são: “*Smoothing*”, que é um filtro, auxiliando na diminuição de ruídos nas imagens; “*Alinhamento*”, que corrige eventuais variações de posição da amostra durante a aquisição de dados; “*Ring Artifact*”, que corrige os artefatos de anel, provenientes das diferenças de resposta de cada detector da câmara CCD à radiação e “*Beam Hardening*”, que diminui o efeito do endurecimento do feixe causado por raios X de baixa energia que são absorvidos pela borda da amostra. Porém, para o objetivo desse trabalho, a janela onde se apresenta o histograma deve ser trabalhada com atenção (Figura 20).

Figura 20 - Janela do Software NRecon. No detalhe, o histograma.

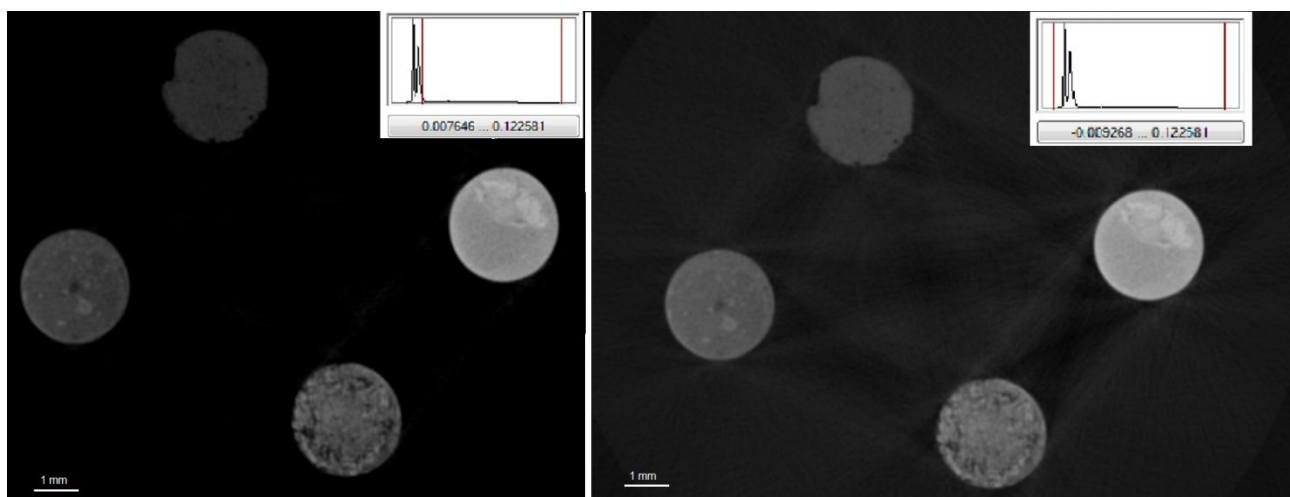


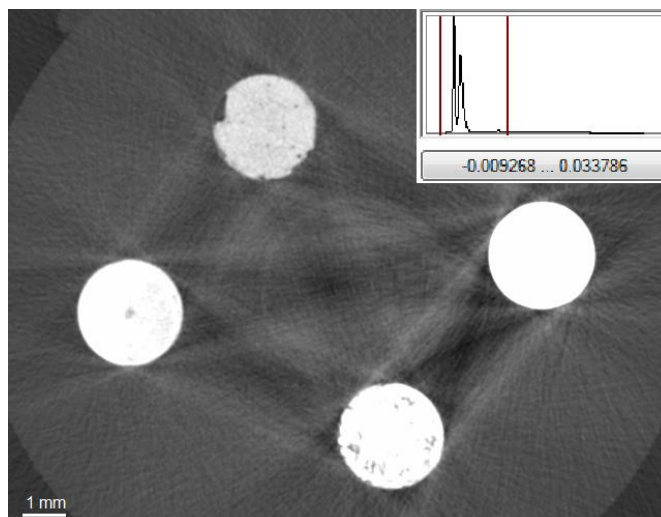
Fonte: do autor.

Diferentes materiais alteram a distribuição do histograma. Dependendo dos materiais analisados, se não houver clara distinção entre eles, deve-se fazer outra medida alterando a energia dos raios X.

Esse histograma é baseado em apenas uma fatia e, por isso, não apresenta a informação da amostra como um todo, para o caso das amostras sobrepostas. Quando as amostras estão dispostas lado-a-lado não existe esse problema, já que o histograma contempla todas as amostras. Para a reconstrução, há duas formas de se limitar o histograma: o próprio operador determina um mínimo e um máximo, de acordo com seu interesse (exemplos dos efeitos dessa mudança está mostrado na Figura 21) ou deixar que o software determine o máximo/mínimo automaticamente, caso da Figura 20. Neste caso, o limite superior é definido como sendo 140% do máximo e o limite inferior é definido como sendo 3% do máximo. Nesse caso, é importante que se saiba que a escolha da tensão usada no tubo de raios X, a escolha do filtro físico usado para barrar os raios X de baixa energia e possíveis pixels com problemas, podem superestimar esse valor. Exceto para os casos mencionados, todas as reconstruções desse trabalho foram feitas usando os limites mínimos e máximos dos histogramas definidos automaticamente pelo software.

Figura 21 - Exemplos de como a alteração do mínimo/máximo (barras vermelhas) no histograma interfere nos tons de cinza da imagem.





Fonte: do autor.

5.4.3 Software ImageJ

Após a reconstrução das imagens, a determinação do tom de cinza característico foi feito usando o software ImageJ. Ele permite carregar uma grande quantidade de imagens reconstruídas, útil para determinar o tom de cinza médio. Todas as análises nesse trabalho foram feitas usando um grande volume de imagens. O software também permite a aplicação de filtros nas imagens tal como o filtro média, utilizado para atenuar as diferenças de valores de pixels em uma imagem. Todas as imagens analisadas passaram pelo filtro média, usando um raio de cinco pixels, aplicados duas vezes. Chegou-se a essa conclusão ao variar o raio de pixels e a quantidade de vezes que o filtro fora aplicado (exemplificado para uma amostra de Al_2O_3 – Tabela 5). Nota-se que a média de tom de cinza não variou; a variação ocorreu no desvio. E esse desvio é minimizado rapidamente ao se usar o filtro média com raio de 5 pixels, obtendo uma diminuição considerável já na segunda aplicação.

Tabela 5- Aplicações do filtro média com diferentes raios de pixels.

Quantidade de vezes que o filtro foi aplicado	Raio (pixels)		
	2	3	5
1	79±9	79±7	79±4
2	79±7	79±5	79±3
3	79±6	79±5	79±3
4	79±5	79±4	79±3
5	79±5	79±4	79±3
6	79±4	79±4	79±3
7	79±4	79±4	79±2
8	79±4	79±3	79±2
9	79±4	79±3	79±2
10	79±3	79±3	79±2

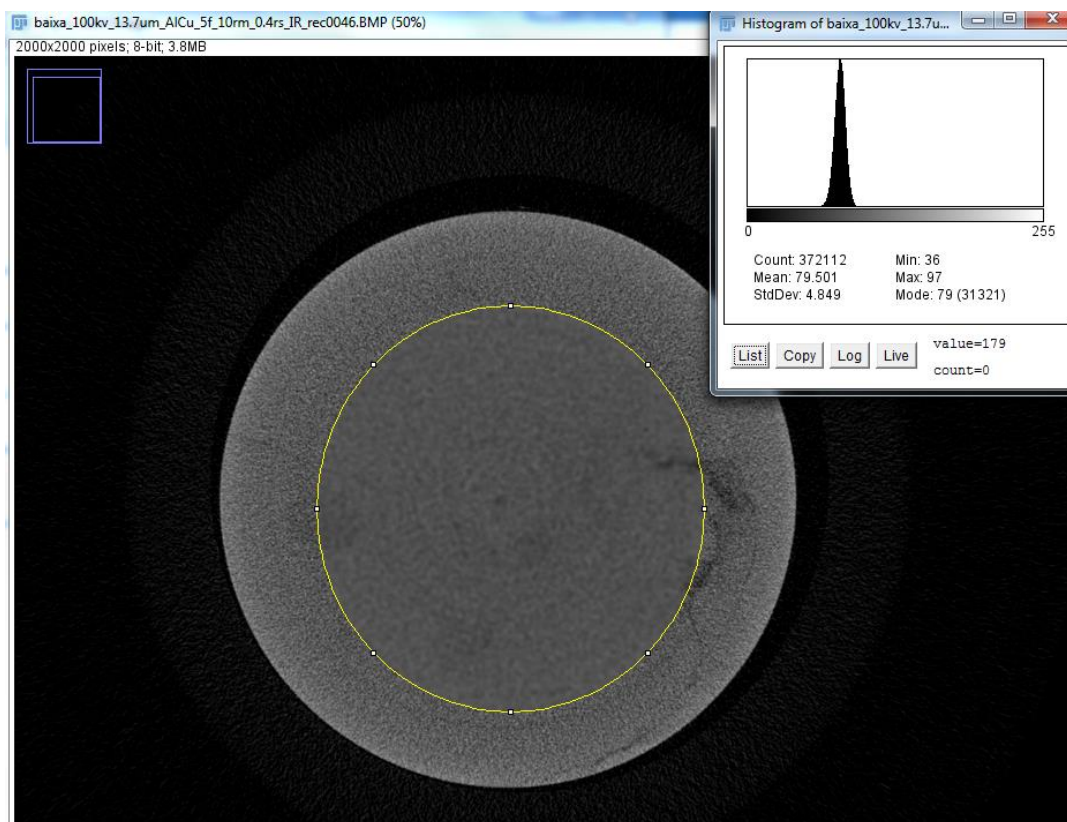
5.5 DETERMINAÇÃO DO TOM DE CINZA

A determinação do tom de cinza característico de um material, do ponto de vista de procedimentos, é o mesmo. Após a reconstrução das imagens pelo software NRecon, as imagens são importadas pelo software ImageJ onde, após selecionar a área de interesse, o filtro média é aplicado duas vezes, usando um raio de 5 pixels. Diferenças podem ocorrer dependendo da morfologia da amostra. Dessa forma alguns detalhes devem ser considerados.

5.5.1 Amostras Homogêneas com Baixa Porosidade

Para amostras com baixa porosidade, o que se observou é que os valores do tom de cinza médio e da moda coincidem (Figura 22). Observa-se isso ao analisar o histograma das fatias. Essa é uma informação importante que deve ser usada na escolha das amostras-padrões, pois amostras com grande variabilidade de tons de cinza devem ser evitadas. Dessa forma, para essas amostras é equivalente caracterizá-la de ambas as formas. Em algumas situações, devido à variabilidade de tons de cinza presente, seria mais coerente usar a moda em vez da média.

Figura 22 - Exemplo de uma fatia da amostra de Al_2O_3 . A região de interesse (ROI, em inglês) é determinada pela circunferência em amarelo. Um histograma da distribuição de tons de cinza é mostrado na caixa superior direita.



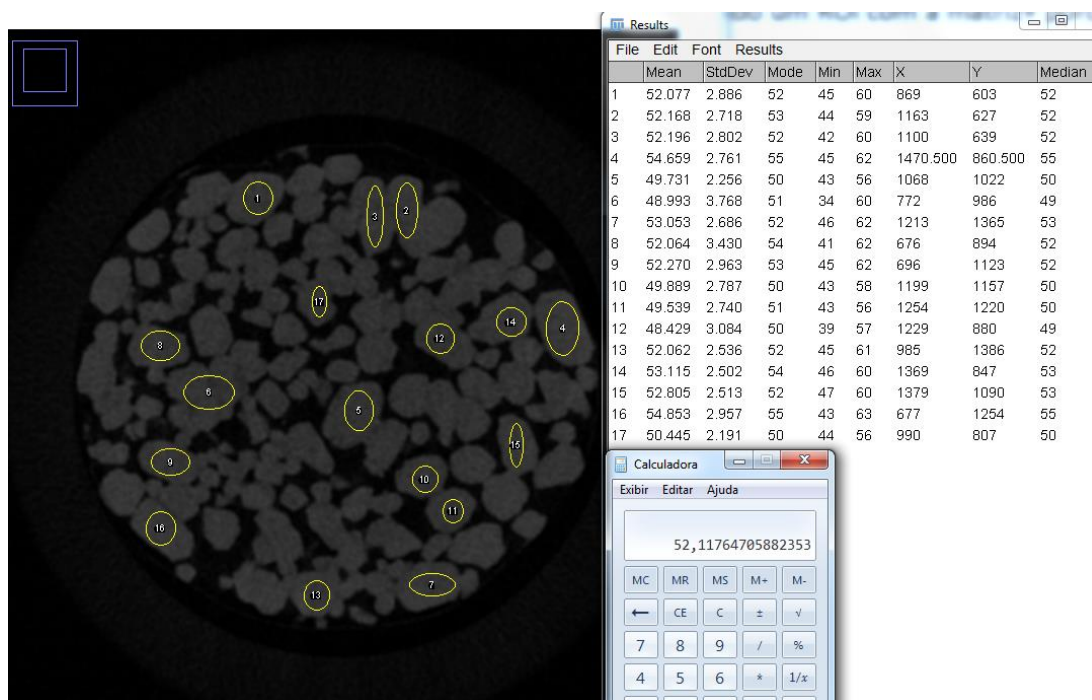
Fonte: do autor.

5.5.2 Amostras Homogêneas com Alta Porosidade

Para amostras homogêneas que apresentam uma alta porosidade, como por exemplo, nitrato de cálcio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, existem duas possibilidades:

- Caracterização pelo valor médio de cinza selecionando diferentes ROI's. No software ImageJ existe essa possibilidade e com isso pode-se obter informações para cada área selecionada. Porém a média final deve ser calculada pelo operador. A Figura 23 mostra, como exemplo, essa operação para uma fatia da amostra de nitrato de cálcio. Nesse caso, 17 áreas foram selecionadas e o valor de cinza 52 é o valor médio das regiões selecionadas.

Figura 23 – Fatia de uma amostra de nitrato de cálcio. As circunferências em amarelo são os diferentes ROI's selecionados. O valor médio dos tons de cinza é mostrado na calculadora.



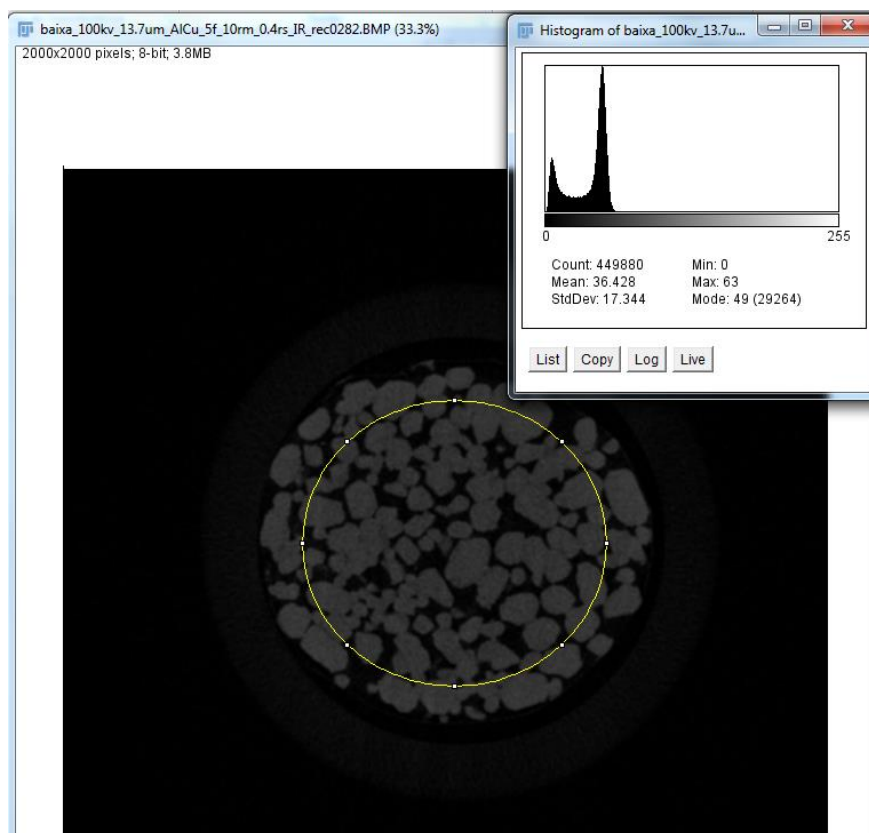
Fonte: do autor.

- Caracterização pelo valor da moda de cinza em apenas um ROI. Assim, pode-se selecionar apenas uma área de interesse da amostra porosa, como mostra a Figura 24. Observa-se pelo histograma que há dois picos bem distintos: o da direita é relativo ao nitrato de cálcio; o esquerdo, à porosidade. Justamente por ter essa distribuição, caracterizar esse material pelo valor médio de cinza é errôneo. O mais correto, obviamente, é caracterizá-lo pelo valor do pico relativo ao material, nesse caso, 49.

5.5.3 Amostras Heterogêneas com Alta ou Baixa Porosidade

A princípio não há um impedimento de usar amostras de composições químicas complexas como padrões. Se forem usadas, é importante que se saiba, seguramente, os elementos ou compostos que a compõe e, além disso, a fração de composição. Essas informações são determinantes no cálculo do número atômico efetivo e quaisquer inconsistências podem invalidar o modelo.

Figura 24 – Fatia de uma amostra de nitrato de cálcio. A caixa superior direita mostra o histograma da distribuição de cinza. O pico direito é referente ao nitrato de cálcio; o esquerdo à região porosa.



Fonte: do autor.

5.6 CÁLCULO DO EXPOENTE m

O expoente m presente na equação (33) é determinado através das amostras-padrões. Sua determinação é baseada simplificando a equação na forma

$$TC = dZ_{ef}^m. \quad (34)$$

Assim, para cada uma das amostras-padrões, o expoente m é calculado através da relação

$$m = \log_{Z_{ef}} \left(\frac{TC}{d} \right). \quad (35)$$

Finalmente, a partir dos valores de m obtidos, para cada amostra padrão, foi determinado seu valor médio e esse valor foi usado no modelo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de testar a aplicabilidade do modelo, foram realizados vários ensaios, cada um com um objetivo específico. Os testes tinham por objetivo analisar as influências no modelo das amostras-padrões, da forma de se calcular o número atômico efetivo, a mudança de parâmetros de aquisição e de reconstrução de dados além de algumas aplicações.

6.1 APLICAÇÃO DO MODELO - CONJUNTO 1 DE AMOSTRAS-PADRÕES

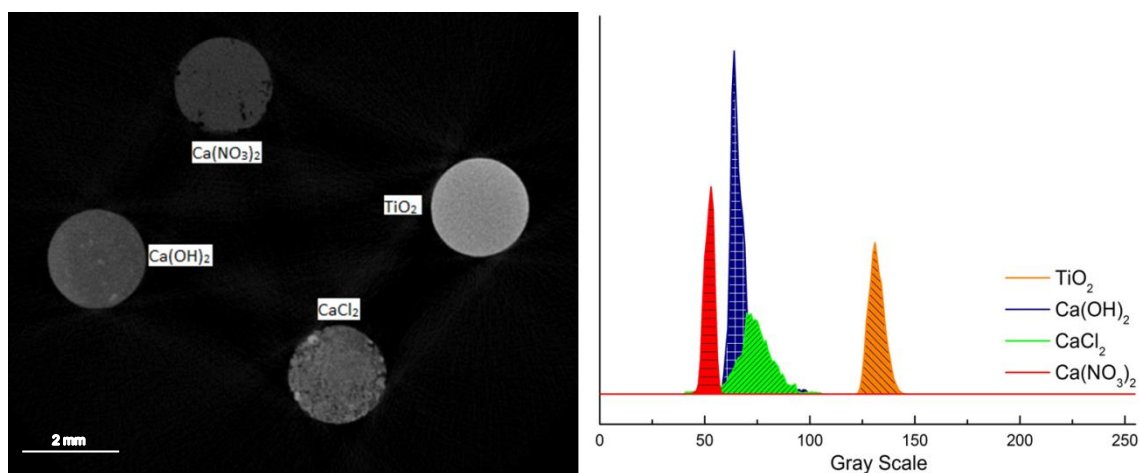
Para testar a aplicabilidade do modelo, um conjunto de amostras-padrões de dióxido de titânio, cloreto de cálcio, hidróxido de cálcio, nitrato de cálcio e o ar, foram tomografadas. As informações sobre os parâmetros de medidas estão na Tabela 6. O uso de duas tensões teve por objetivo comparar os resultados obtidos em cada uma delas.

Tabela 6- parâmetros de aquisição usados para as amostras-padrões.

PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO			
Tensão (kV)	100; 80	Passo Angular (°)	0,4
Corrente (µA)	100; 125	<i>Frames</i>	3
Resolução (µm)	13,1	<i>Random Movement</i>	10
Filtro	Al 0,5mm	Intervalo angular de medida (°)	360
Tempo de exposição (ms)	2000	Tempo de aquisição	2h

Após a aquisição dos dados, as amostras foram reconstruídas (Figura 25- esquerda) e seus tons de cinza obtidos pelo ImageJ (seção 5.5 e Figura 25- direita).

Figura 25 – Esquerda - Fatia 2D reconstruída das amostras-padrões em 100 kV. Direita - histograma de cinza das amostras-padrões.



Fonte: do autor.

Com esses dados foi possível determinar o valor de m (Tabela 7) utilizando-se da equação (35), para as duas tensões usadas.

Tabela 7- Valores dos tons de cinza das amostras-padrões com seus desvios, valor de m para cada uma delas e o cálculo de $dZ_{ef}^{1,20}$.

AMOSTRAS	Densidade (g/cm ³)	Z _{ef}	100 kV		80 kV		$dZ_{ef}^{1,20}$
			TC	m	TC	m	
TiO ₂	3,84	18,5	130±6	1,21	130±6	1,21	127,33
CaCl ₂	2,15	18,0	70±14	1,21	73±14	1,22	68,99
Ca(OH) ₂	2,24	17,6	67±5	1,19	65±4	1,17	69,96
Ca(NO ₃) ₂	2,50	13,1	54±2	1,19	52±2	1,18	54,79
Ar atmosférico	0,001	7,2	0	-	0	-	0,01
			média	1,20		1,20	

Com os valores de tom de cinza de cada amostra-padrão, e os valores de $dZ_{ef}^{1,20}$, que as caracteriza quimicamente, foram feitos gráficos e, a partir deles, ajustes lineares foram obtidos (Figura 26 e Figura 27). Alguns detalhes desses gráficos devem ser comentados: o coeficiente de determinação (R^2) foram excelentes para ambas as tomografias realizadas. Isso mostra o elevado grau de

correlação entre as variáveis tom de cinza e $dZ_{ef}^{1,20}$. Outro dado que demonstra que os procedimentos adotados até aqui estão coerentes é o fato do tom de cinza do ar ser zero. Esse já era o valor esperado, uma vez que na calibração do equipamento, o único material existente entre o tubo e o detector é o ar. Isso faz com que o ajuste passe bem próximo da intersecção dos eixos, resultado condizente com o modelo proposto.

Tabela 8 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 1em 100 kV.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	8542,54	8542,54		
Resíduos	3	14,26	4,75	1805	10,13
Total	4	8596,80			

E para verificar a robustez estatística dos ajustes lineares obtidos, testes ANOVA foram realizados para as duas tensões usadas (Tabela 8 e Tabela 9). Os valores de F obtidos, para 95% de confiança, para os dois ajustes são bem maiores do que dez vezes o valor de F tabelado (10,13, nesse caso). Mesmo que se usasse o valor de F para 99 % de confiança, 34,12, os valores obtidos no ajuste continuam acima de dez vezes o valor tabelado. Dessa forma, tem-se uma evidência estatística suficiente para acreditar que exista uma relação linear entre as variáveis TC e $dZ_{ef}^{1,20}$. Por fim, o modelo funcionou muito bem para as duas tensões usadas, indicando que a tensão aplicada no tubo não interfere no modelo.

Tabela 9 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 1 em 80 kV.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	8626,82	8626,82		
Resíduos	3	51,18	17,06	505,60	10,13
Total	4	8678,00			

As curvas obtidas na Figura 26 e Figura 27, tanto para a tensão de 100 kV como para a de 80 kV, tem a forma

$$TC = 1,02dZ_{ef}^{1,20}. \quad (36)$$

É válido ressaltar que para cada conjunto de amostras, é necessário que toda a análise realizada nesse tópico seja refeita. Qualquer inserção ou subtração de amostras alteram o valor de m , bem como o valor da constante de proporcionalidade.

Figura 26 – Ajuste linear obtido para as amostras-padrões tomografadas em 100 kV.

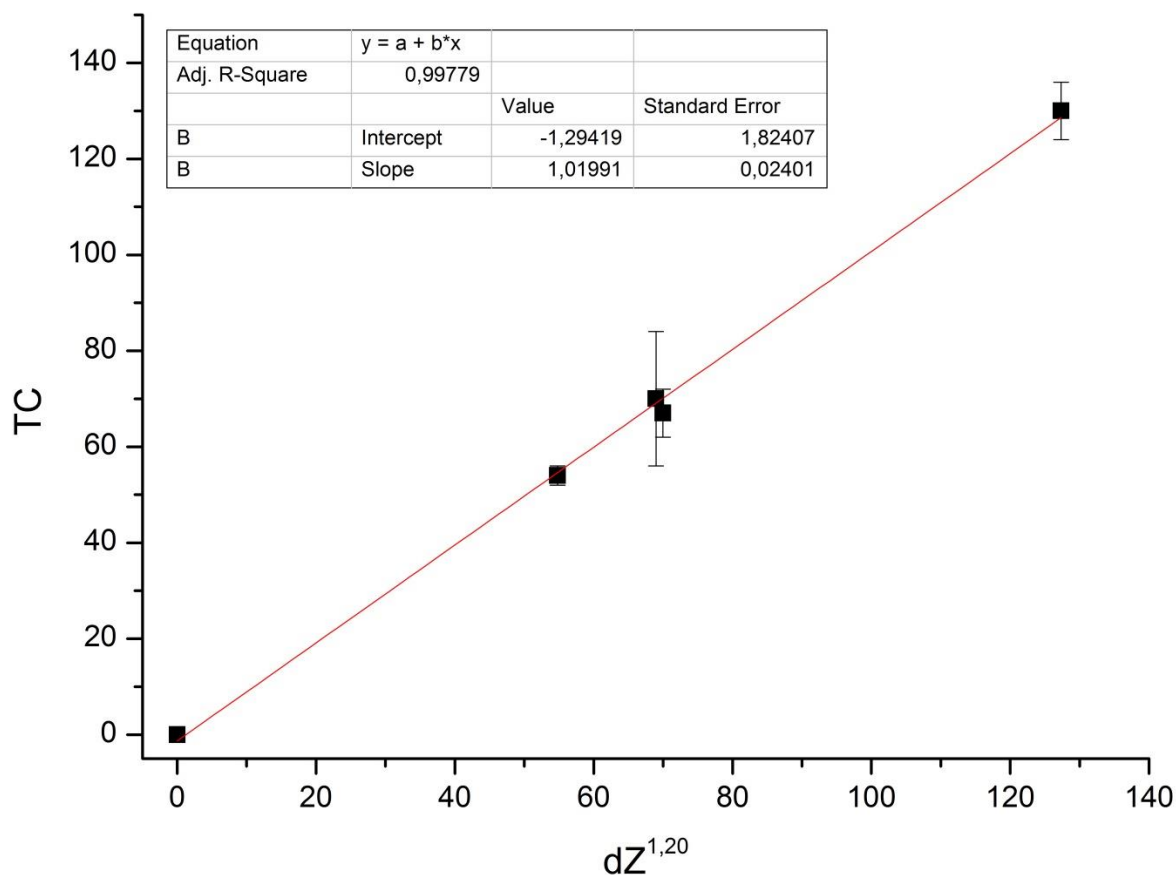
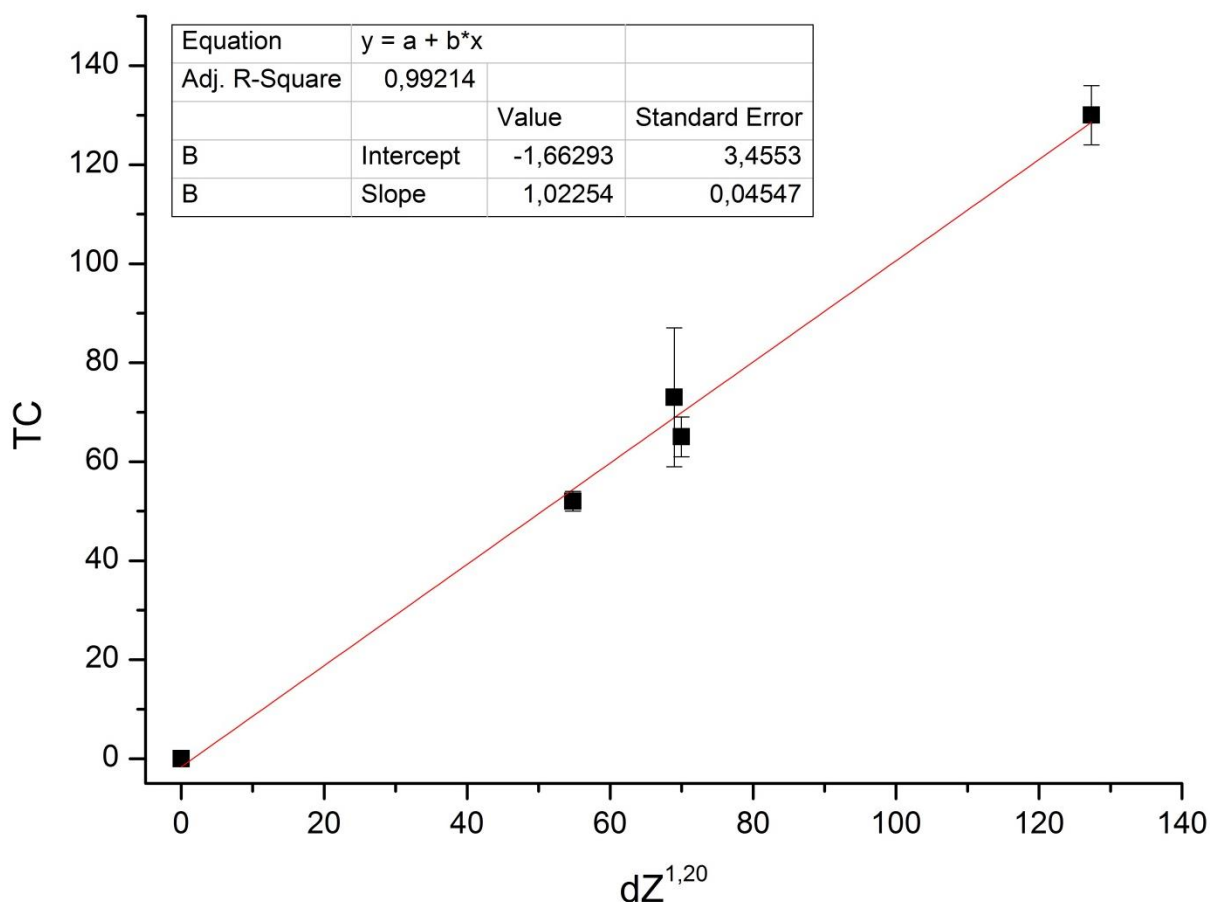


Figura 27 - Ajuste linear obtido para as amostras-padrões tomografadas em 80 kV.



6.2 APLICAÇÃO DO MODELO - CONJUNTO 2 DE AMOSTRAS-PADRÕES

O mesmo ensaio foi realizado para o conjunto 2 de amostras-padrões: óxido de cobre e de manganês, dióxido de cálcio, sulfato de zinco, carbonato de cálcio e o ar atmosférico. Os valores dos parâmetros de aquisição dos dados, estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de aquisição usados para testar o modelo com o conjunto 2 de amostras-padrões.

PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO			
Tensão (kV)	100	Passo Angular (°)	0,3
Corrente (µA)	100	Frames	3
Resolução (µm)	13,7	Random Movement	3
Filtro	Al 0,5mm	Intervalo angular de medida (°)	360
Tempo de exposição (ms)	2000	Tempo de aquisição	2h40min

Após a reconstrução das imagens e a determinação dos tons de cinza característicos de cada amostra, os valores de m foram determinados (Tabela 11).

Tabela 11 - Valores dos tons de cinza das amostras-padrões com seus desvios, valor de m para cada uma delas e o cálculo de $dZ_{ef}^{0,80}$.

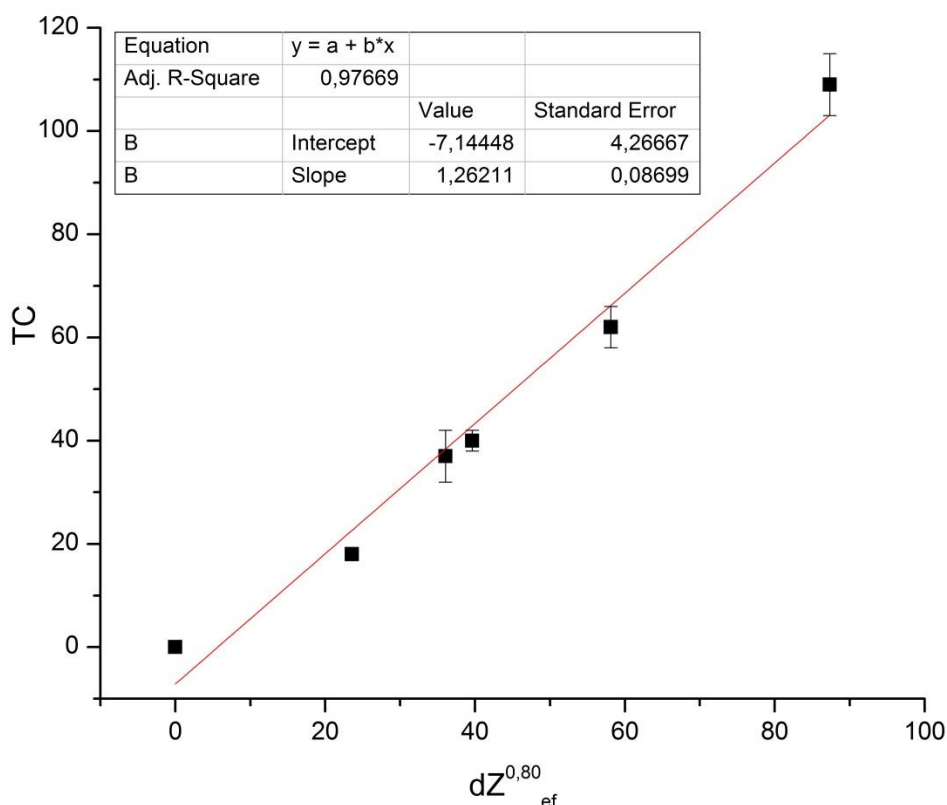
100 kV					
AMOSTRAS	Densidade (g/cm ³)	Z _{ef}	TC	m	$dZ_{ef}^{0,80}$
CuO	6,31	26,7	109±6	127,33	87,35
MnO ₂	5,03	21,3	62±4	68,99	58,11
TiO ₂	3,84	18,5	40±2	69,96	39,63
ZnSO ₄	3,54	18,2	37±5	54,79	36,06
CaCO ₃	2,70	15,0	18±1	0,01	23,56
Ar atmosférico	0,001	7,2	0	-	
média				0,80	

Nota-se que para esse conjunto de amostras o valor de m ficou abaixo de 1. Assim, para esse conjunto de amostras, o valor da densidade tem um peso maior na determinação do tom de cinza característico. Também obteve-se um ótimo coeficiente de determinação ao realizar um ajuste linear entre as variáveis TC e $dZ_{ef}^{0,80}$ (Figura 28). Dado esse corroborado com o teste ANOVA realizado (Tabela 12).

Tabela 12 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 2.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,4} (95%)
Regressão	1	7090,58	7090,58		
Resíduos	4	134,74	33,69	210,48	7,71
Total	5	7225,33			

Figura 28- Ajuste linear obtido para as amostras-padrões tomografadas em 100 kV.



6.3 DEPENDÊNCIA COM A EQUAÇÃO PARA CALCULAR Z_{ef}

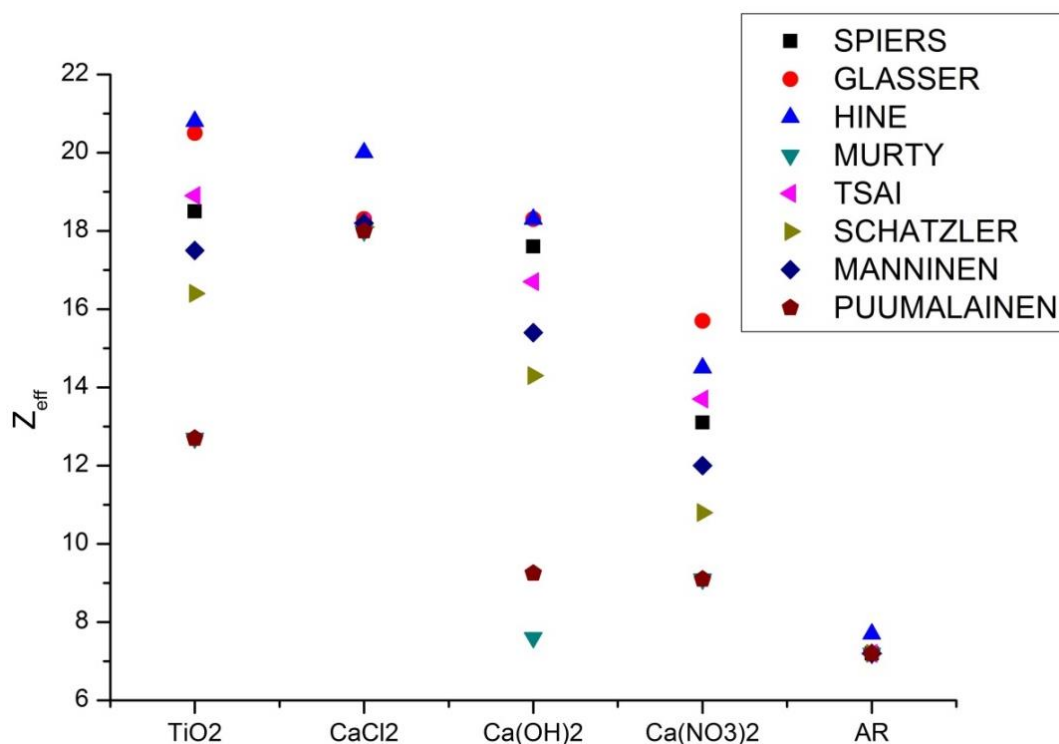
O coeficiente de atenuação de um dado material é função da densidade e do número atômico efetivo. Como foi descrito anteriormente, existe na literatura inúmeras fórmulas de se calcular o Z_{ef} de um material onde cada trabalho define uma maneira teórica de cálculo que consiga explicar os fenômenos estudados. Dessa forma, como ainda não há uma convergência da comunidade científica em se definir apenas uma equação para o cálculo do número atômico efetivo, o modelo foi testado para todas as equações. A Tabela 13 mostra os valores dos números atômicos efetivos calculados para as amostras-padrões usadas no trabalho. Nota-se que, para as amostras do conjunto 1, os valores de Z_{ef} não variaram muito para o ar e cloreto de cálcio. Já para as demais amostras, houve grandes variações nos valores calculados, sendo os valores mais divergentes os calculados para o hidróxido de cálcio - valor mínimo 7,6; máximo 18,3 – (Figura 29).

Tabela 13 - Números atômicos efetivos das amostras-padrões calculados através de equações diferentes. O coeficiente de determinação, R^2 , é o da relação TC em função de dZ_{ef}^m .

	AMOSTRAS	SPIERS	GLASSER	HINE	MURTY	TSAI	SCHATZLER	MANNINEN	PUUMALAINEN
Conjunto 1	TiO₂	18,5	20,5	20,8	12,7	18,9	16,4	17,5	12,7
	CaCl₂	18,2	18,3	20,0	18,0	18,2	18,1	18,2	18,0
	Ca(OH)₂	17,6	18,3	18,3	7,6	16,7	14,3	15,4	9,25
	Ca(NO₃)₂	13,1	15,7	14,5	9,1	13,7	10,8	12,0	9,1
	Ar atmosférico	7,2	7,2	7,7	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
	R²	0,99	0,98	0,99	0,65	0,99	0,97	0,99	0,72
Conjunto 2	CuO	26,7	28,4	31,8	18,5	27,0	24,8	25,9	18,5
	MnO₂	21,3	23,7	24,0	13,7	21,7	18,7	20,1	13,7
	TiO₂	18,5	20,5	20,8	12,7	18,9	16,4	17,5	12,7
	ZnSO₄	22,4	26,5	25,5	13,0	23,1	18,5	20,6	13,0
	CaCO₃	16,9	17,4	18,6	14,8	17,0	16,3	16,6	14,8
	Ar atmosférico	7,2	7,2	7,7	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
	R²	0,98	0,94	0,97	0,95	0,95	0,97	0,96	0,95

Isso poderia ser um problema ao modelo proposto uma vez que se tem uma variável em que não se sabe como caracterizá-la, já que há muitas formas de fazê-la. Porém, ao testar cada uma das formas de se calcular o número atômico efetivo, os coeficientes de determinação para cada ajuste obtido foram excelentes, exceto para duas equações. Na de Murty, menciona-se que essa equação descreve bem fenômenos de efeito Compton em energias intermediárias, o que não ocorre aqui. Já a equação proposta por Puumalainen, como também mencionado no trabalho, é uma simplificação da equação proposta por Manninen. Essa simplificação não permitiu ajustar bem o modelo; a equação não simplificada, de Manninen, teve um excelente coeficiente de determinação.

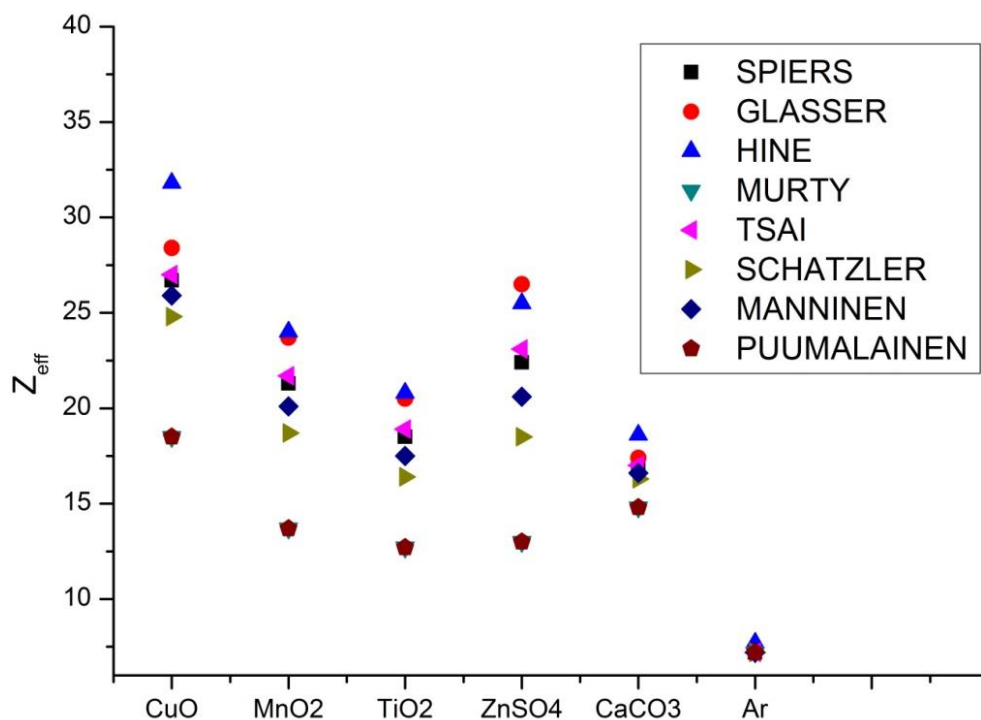
Figura 29 - Variações dos números atômicos efetivos das amostras-padrões do conjunto 1.



Para as amostras do conjunto 2, o ar e a amostra de carbonato de cálcio foram as que menos sofreram alteração no valor do número atômico efetivo (Figura 30). Todas as demais amostras tiveram alterações significantes. Porém, ao se analisar os coeficientes de determinação dos ajustes lineares obtidos entre TC e dZ_{ef}^m , nota-se que há uma excelente correlação entre essas grandezas (Tabela 13).

Os resultados obtidos são muito bons, uma vez que demonstrou-se que o modelo proposto funciona muito bem, independentemente de qual modelo teórico seja usado para o cálculo do número atômico efetivo, com exceção das equações de Murty e Puumalainen para as amostras do conjunto 1.

Figura 30 - Variações dos números atômicos efetivos das amostras-padrões do conjunto 2.



6.4 PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO

Durante a realização de medidas em microtomografia, o pesquisador precisa ajustar algumas variáveis que, se houver uma escolha errada, podem ter consequências nas imagens reconstruídas como, por exemplo, diferentes artefatos.

Dentre os parâmetros a serem ajustados têm-se: tensão, corrente, resolução, filtros físicos para a blindagem de radiação de baixa energia, tempo de exposição, passo angular, *frames*, *random movement* e intervalo angular da medida. O objetivo desse teste foi analisar o comportamento do modelo frente às várias possibilidades de se fazer uma medida tomográfica. Para isso, quatro ensaios, usando as amostras do conjunto 1, foram realizados usando parâmetros chamados excelentes, medianos em 360°, medianos em 180° e pobres. Manteve-se constante a tensão, corrente, resolução espacial e tempo de exposição, variando os demais parâmetros (Tabela 14).

Tabela 14 - Diferentes parâmetros de aquisição de dados usados.

	Parâmetros Excelente	Parâmetros Medianos - 360°	Parâmetros Medianos - 180°	Parâmetros Pobres
Tensão (kV)			100	
Corrente (uA)			100	
Resolução (um)			13,1	
Filtro			Al (0.5mm)	
Tempo de exposição (ms)			2000	
Passo Angular (°)	0,25	0,4	0,4	0,8
Frames	5	3	3	2
Random Movement	15	10	10	5
Intervalo angular de medida (°)	360	360	180	180
TEMPO DE AQUISIÇÃO	4h51min	2h01min	1h:08min	24min

A escolha dos parâmetros não deve ser aleatória, uma vez que suas escolhas interferem muito no tempo em que os dados são coletados. O tempo de medida para os parâmetros excelentes foi de aproximadamente 5h; para os pobres, 24 minutos. É uma diferença muito grande – enquanto uma medida usando parâmetros excelentes é realizada, é possível realizar 12 medidas usando os parâmetros pobres.

Figura 31 - Tom de cinza característico de cada amostra-padrão em função dos parâmetros de aquisição.

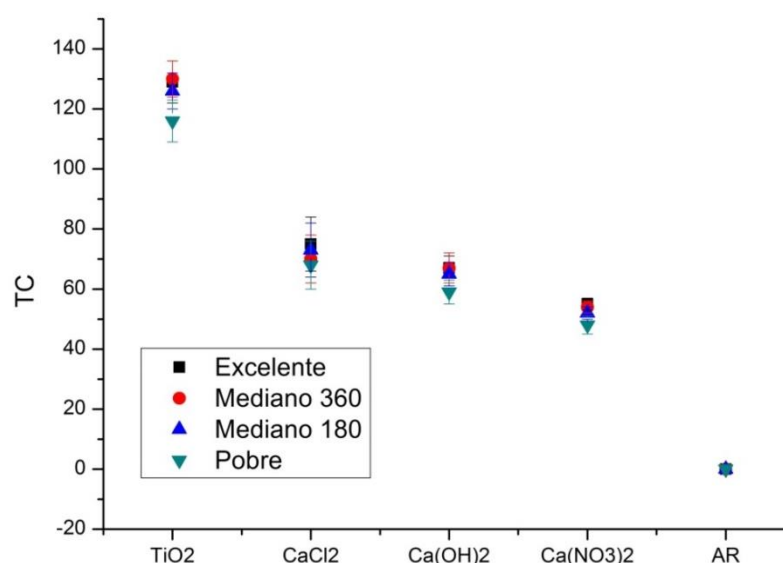
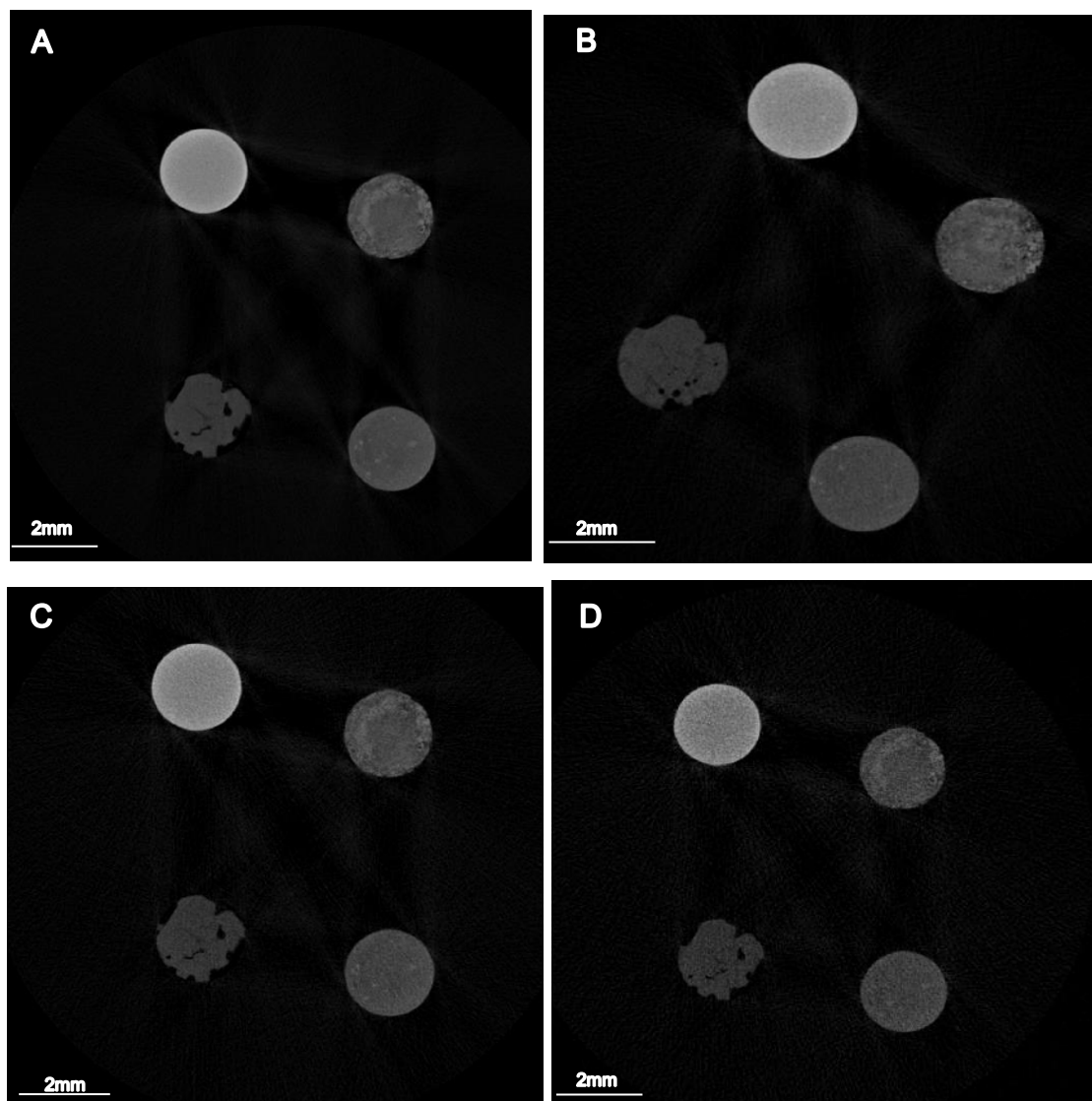


Figura 32 - Fatias reconstruídas usando diferentes parâmetros de aquisição: Parâmetros excelentes (A), medianos-360° (B), medianos – 180° (C) e pobres (D).



Fonte: do autor.

Ao reconstruir as amostras, observou-se que os tons de cinza característicos de cada uma delas não sofreram alterações significativas (Figura 31). O ar, nitrato de cálcio e cloreto de cálcio foram as amostras que tiveram menor variação. Já as amostras de dióxido de titânio e hidróxido de cálcio tiveram uma variação maior, mas considerando os intervalos, esses valores são equivalentes. Isso é um resultado muito importante, pois demonstra que o modelo proposto é robusto. O modelo não é dependente dos parâmetros de aquisição, permitindo que medidas sejam feitas num tempo menor, otimizando os trabalhos a serem realizados e evitando o uso por

longo tempo do tubo de raios X. Além disso, o volume de dados é muito menor. Apesar desse resultado, deve-se levar em conta a qualidade das amostras reconstruídas, pois medidas com parâmetros pobres fornecem imagens microtomográficas ruins (Figura 32).

6.5 PARÂMETROS DE RECONSTRUÇÃO

Outros parâmetros que podem ser alterados, além dos de aquisição, são os de reconstrução. Por isso, algumas medidas usando as amostras-padrões do conjunto 1 foram realizadas com o objetivo de estudar a variação dos resultados obtidos pelo modelo em relação às mudanças no histograma apresentado pelo software NRecon. Como não há limites para essa mudança, dependendo da configuração do limite mínimo e do máximo, é impossível estabelecer qualquer relação matemática, como a proposta pelo modelo. Na verdade, até mesmo a caracterização morfológica fica comprometida. Porém, existe a possibilidade de normalização dos tons de cinza, ou seja, atribuir o valor zero para a amostra menos atenuante e o valor 255 para a mais atenuante, o dióxido de titânio (Tabela 15). Os parâmetros de medida foram os mesmos que estão descritos na Tabela 6.

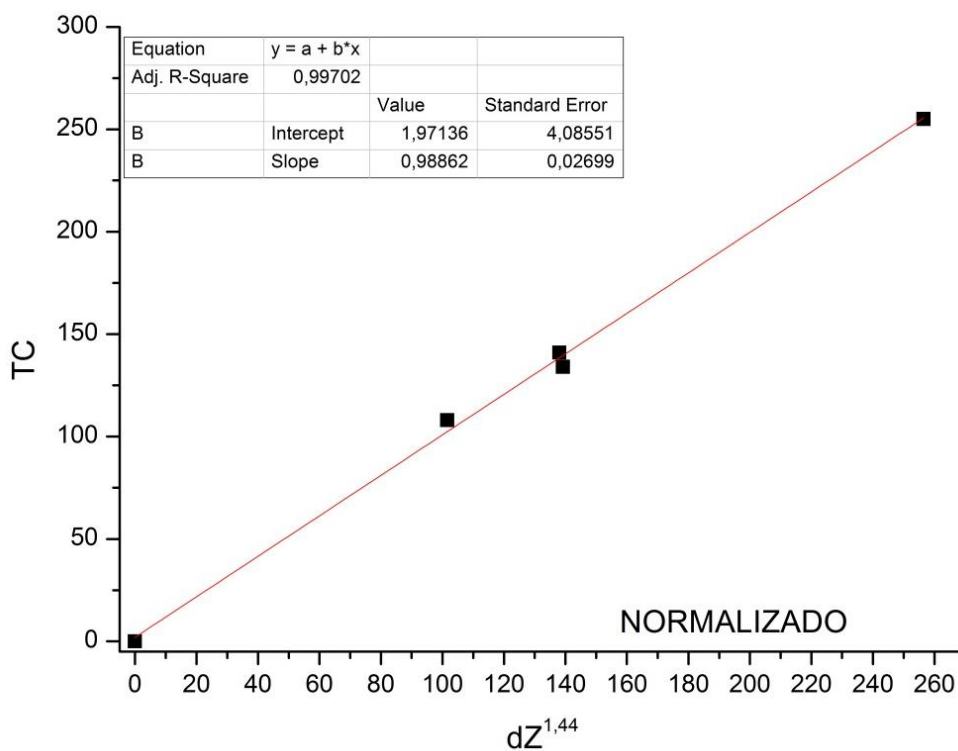
Tabela 15 - Valores dos tons de cinza das amostras-padrões com seus desvios, valor de m para cada uma delas e o cálculo de dZ_{ef}^m .

100 kV						
AMOSTRAS	Densidade (g/cm ³)	Z _{ef}	TC	Desvio	m	$dZ_{ef}^{1,44}$
TiO ₂	3,84	18,5	255	2	1,44	256,48
CaCl ₂	2,15	18,0	141	30	1,45	138,05
Ca(OH) ₂	2,24	17,6	134	9	1,43	139,25
Ca(NO ₃) ₂	2,5	13,1	108	3	1,46	101,58
AR	0,001	7,2	0	0	-	0,02
Média de m					1,44	

80 kV						
AMOSTRAS	Densidade (g/cm ³)	Z _{ef}	TC	Desvio	<i>m</i>	$dZ_{ef}^{1,45}$
TiO ₂	3,84	18,5	255	1	1,44	264,08
CaCl ₂	2,15	18,0	151	27	1,47	142,10
Ca(OH) ₂	2,24	17,6	135	9	1,43	143,30
Ca(NO ₃) ₂	2,50	13,1	107	4	1,46	104,23
AR	0,001	7,2	0	0	-	0,02
Média de <i>m</i>					1,45	

Realizando a normalização dos tons de cinza (Tabela 15), os valores dos tons de cinza foram plotados com os valores obtidos de dZ_{ef}^m , para cada uma das tensões (Figura 33 e Figura 34).

Figura 33- Ajuste obtido para as amostras-padrões tomografadas em 100 kV, normalizando a distribuição de tons de cinza.



O expoente m sofreu alterações: de 1,20 do histograma automático para 1,44 (100kV) e 1,45 (80kV) do histograma normalizado. Mas os coeficientes de determinação para ambos os casos foram excelentes e os testes ANOVA (Tabela 16) para ambos mostraram uma alta correlação entre as variáveis do modelo mesmo quando o operador normaliza a distribuição de tons de cinza. Isso mostra que, mesmo alterando o histograma no software NRecon, dentro de uma coerência, não há alterações nos resultados do modelo. Mas é importante ressaltar que, dependendo dos valores inferiores e superiores, essa manipulação do histograma pode inviabilizar a utilização do modelo.

Figura 34 - Ajuste obtido para as amostras-padrões tomografadas em 80 kV, normalizando a distribuição de tons de cinza.

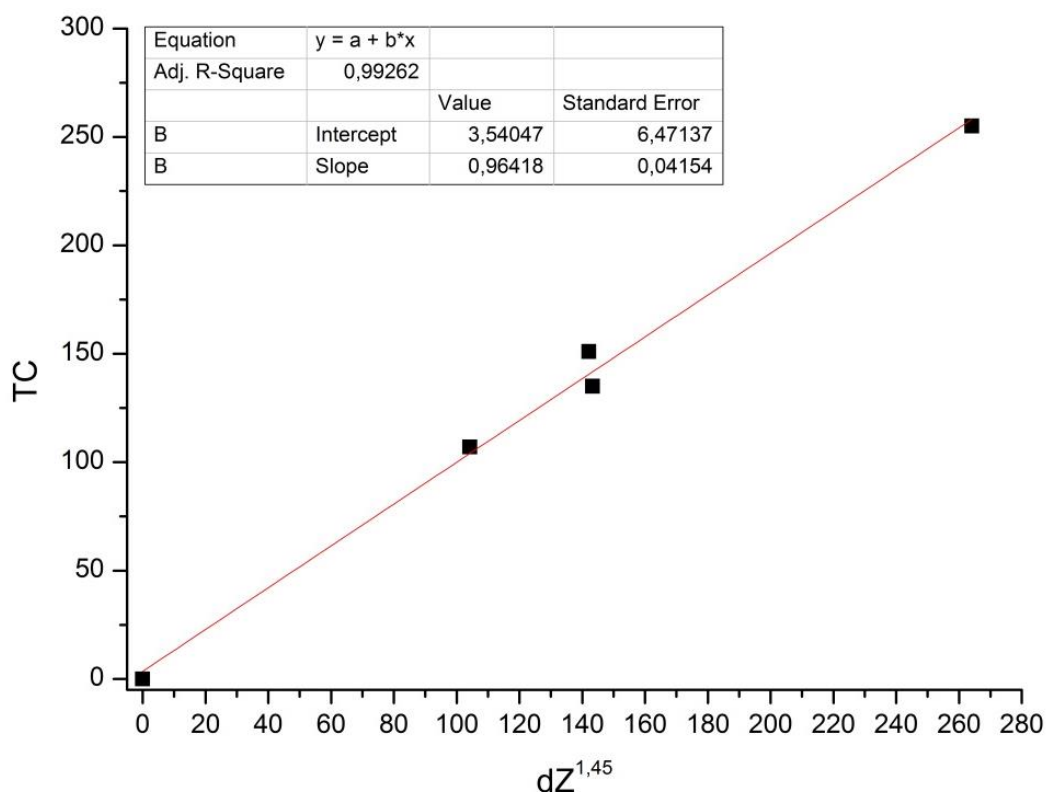


Tabela 16 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para o conjunto de amostras-padrões 1 em 100 e 80 kV (normalizado).

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
100 kV					
Regressão	1	33043,30	33043,30		
Resíduos	3	73,90	24,63	1341	10,13
Total	4	33117,20			
80 kV					
Regressão	1	33333,55	33333,55		
Resíduos	3	185,65	61,88	538,64	10,13
Total	4	33519,20			

6.6 APLICAÇÃO – MISTURA DE PADRÕES

Uma aplicação direta do levantamento de curvas de calibração de amostras padrões é estudar se elas permitem estimar a concentração de diferentes materiais que podem compor o material estudado. Nesse contexto, propôs-se misturar dois padrões utilizados anteriormente e estudar se o modelo permite calcular o tom de cinza característico para uma mistura desses materiais. Amostras de dióxido de titânio (TiO₂) e hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] foram misturadas na proporção de massa de 1:0; 0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,4:0,6; 0,2:0,8 e 0:1. Essas amostras foram tomografadas no microtomógrafo 1172 (Tabela 17), juntamente com amostras testes, contendo, sabidamente, misturas na proporção 0,7:0,3; 0,5:0,5 e 0,3:0,7.

Tabela 17 – Parâmetros de aquisição dos dados para padrões misturados – microtomógrafo SkyScan 1172.

PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO			
Tensão (kV)	100	Passo Angular (°)	0,4
Corrente (µA)	100	Frames	3
Resolução (µm)	13,7	Random Movement	3
Filtro	Al 0,5 mm	Intervalo angular de medida (°)	360
Tempo de exposição (ms)	2000	Tempo de aquisição	2h

Testou-se aqui a possibilidade do modelo determinar a fração de composição de um dado material presente na amostra. Dessa forma o tom de cinza seria determinado por:

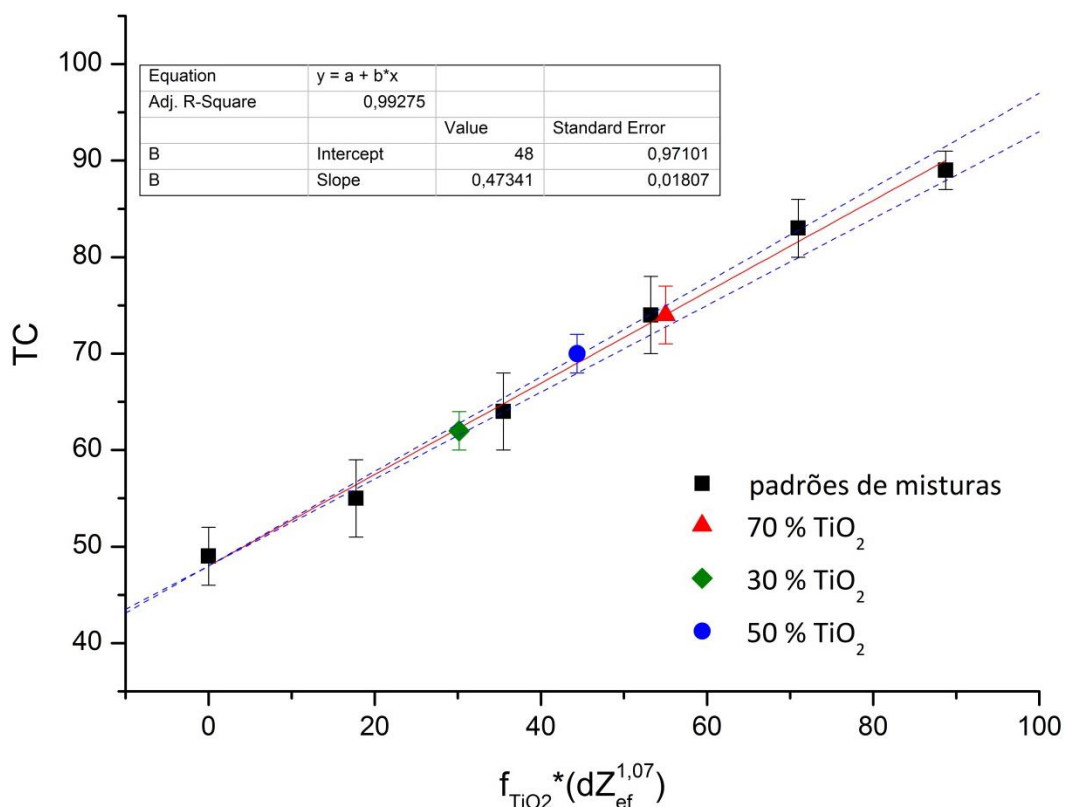
$$TC = fadZ_{ef}^m + B \quad (37)$$

onde f é a fração de massa do material de interesse, a é a constante obtida através do ajuste teórico, dZ_{ef}^m a grandeza que caracteriza quimicamente o material e B uma constante. A constante B deve existir, pois, em uma mistura binária, se um dado material tem fração zero, o tom de cinza deve ser equivalente ao do outro material presente na mistura. Assim, pode-se levantar curva de calibração com as misturas-padrões (Figura 35 – teste ANOVA na Tabela 18) e, a partir delas, estimar as frações de misturas desconhecidas de amostras de mesma matriz. Nesse caso, a curva de calibração foi feita em relação à amostra de TiO_2 . Poder-se-ia tê-la feito com $Ca(OH)_2$. Os valores dos tons de cinza previstos pelo modelo para as misturas-testes concordaram fortemente com os valores obtidos experimentalmente (Tabela 19).

Tabela 18 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para mistura de padrões.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,4} (95%)
Regressão	1	1234,8	1234,8		
Resíduos	4	7,2	1,8	686	7,71
Total	5	1242			

Com o levantamento da curva de calibração, foi possível comparar os valores nominais das misturas testadas com os valores obtidos através do modelo proposto (Tabela 20). Houve variações de no máximo 8% entre os valores nominais e os obtidos pelo modelo.

Figura 35 – Curva de calibração para as misturas de TiO_2 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Esse teste foi realizado com o objetivo de testar as possíveis aplicações de se trabalhar com misturas binárias. Os resultados obtidos, nesses primeiros testes, foram bons. Para aplicações futuras, seria importante aumentar o número de misturas-padrões. Dessa forma, poder-se-ia diminuir a variação de fração entre o valor nominal e o obtida via modelo.

Tabela 19- Comparação entre os valores de tom de cinza previsto pelo modelo e os obtidos experimentalmente.

Fração de TiO_2 %	Tom de Cinza Teórico	Tom de Cinza Experimental
70	77	74±5
50	69	70±3
30	61	62±5

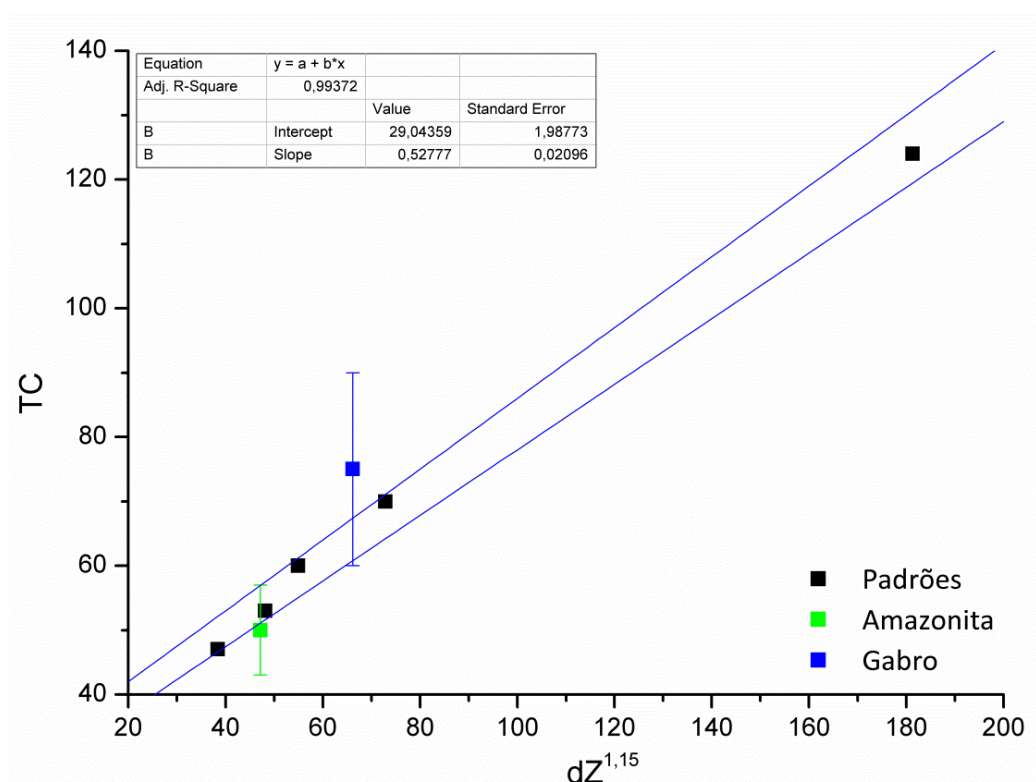
Tabela 20 – Comparação entre os valores nominais das misturas testadas e os valores obtidos via modelo.

Fração Nominal de TiO ₂	Fração de TiO ₂ obtida pelo modelo	Varição
%	%	%
70	62	-8
50	53	+3
30	34	+4

6.7 APLICAÇÃO UTILIZANDO AMOSTRAS-PADRÕES HETEROGÊNEAS

Aproveitando que as medidas realizadas com rochas durante o mestrado já estavam feitas e as imagens reconstruídas, buscou-se aplicar esse novo modelo aos dados já obtidos e analisados. Usando ardósia, alumínio, mármore branco, fluorita e hematita como amostras-padrões e Amazonita e Gabro como amostras desconhecidas, obteve-se o gráfico mostrado na Figura 36. As linhas em azul correspondem a um desvio padrão da curva teórica.

Figura 36 - Aplicação do modelo para as amostras de Amazonita e Gabro. As linhas em azul mostram o intervalo de um desvio padrão da curva teórica obtida através dos padrões.



O coeficiente de determinação demonstra uma altíssima correlação e o teste ANOVA do ajuste obtido resultou em um valor de F de 634, o que é muito bom (Tabela 21).

Tabela 21 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear de amostras-padrões de rochas (amazonita e gabro).

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	3812,77	3812,77		
Resíduos	3	18,03	6,01	634,3	10,13
Total	4	3830,8			

Considerando os desvios das amostras em questão, os resultados foram bons, considerando 1σ (Tabela 22). Nota-se que o valor de m mudou, já que as amostras envolvidas são outras. O coeficiente de proporcionalidade também mudou; valor este bem distinto do que os obtidos com os outros padrões.

Tabela 22 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para Gabro e Amazonita.

Gabro		
$dZ_{ef}^{1,15}$ Teórico	Tom de cinza Teórico	Tom de cinza Experimental
66,14	64	75±19
Amazonita		
$dZ_{ef}^{1,15}$ Teórico	Tom de cinza Teórico	Tom de cinza Experimental
47,18	54	50±7

Os bons resultados também ocorreram no caso das amostras de Arenito e Sodalita (Figura 37). Mesmo sendo amostras que extrapolam o ajuste teórico (ANOVA na Tabela 23), considerando seus desvios e um desvio padrão da curva teórica, os resultados são bons (Tabela 24).

Tabela 23 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear de amostras-padrões de rochas (arenito e sodalita).

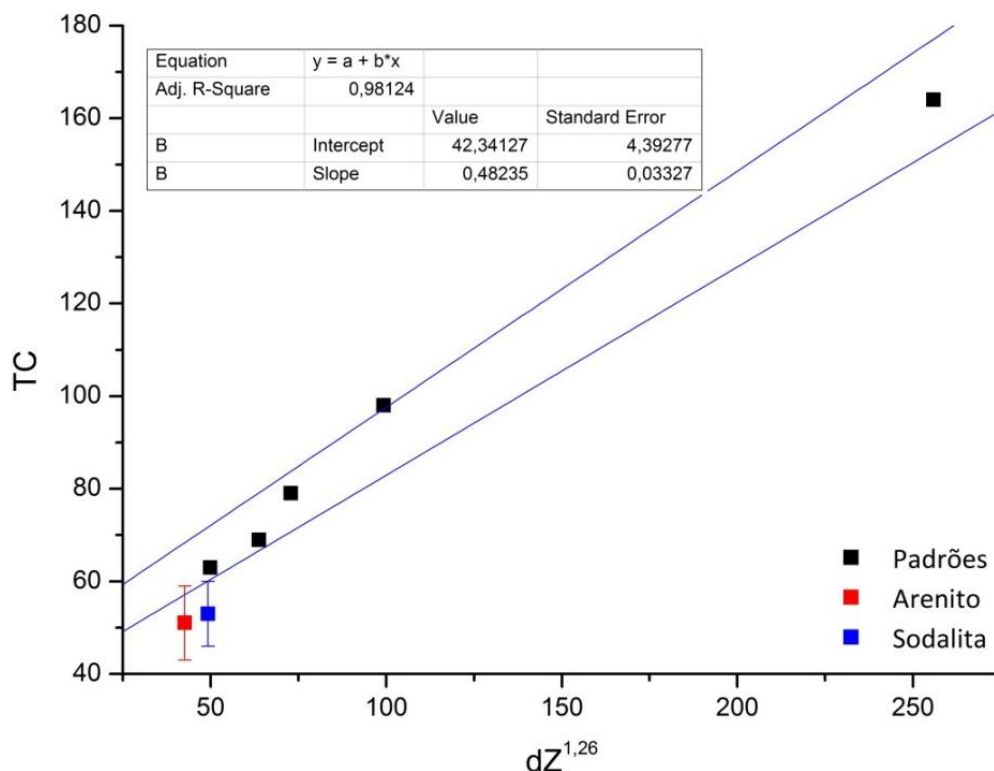
Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	6630,6	6630,6		
Resíduos	3	94,6	31,53	210,2	10,13
Total	4	6725,2			

É válido ressaltar que essas amostras são heterogêneas em sua composição. Assim, não há informações acerca de sua real composição. A composição química e a fração de cada um de seus constituintes considerada nesses cálculos são as que comumente são atribuídas a essas rochas. Dessa forma, os resultados aqui obtidos, nessa primeira aproximação, são muito bons, indicando que até amostras de composições químicas complexas podem ser usadas como padrões além de ser possível estimar a composição de amostras heterogêneas desconhecidas usando o modelo.

Tabela 24 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para Arenito e Sodalita.

Arenito		
$dZ_{ef}^{1,26}$ Teórico	Tom de cinza Teórico	Tom de cinza Experimental
42,59	58	51±8
Sodalita		
$dZ_{ef}^{1,26}$ Teórico	Tom de cinza Teórico	Tom de cinza Experimental
49,23	62	53±7

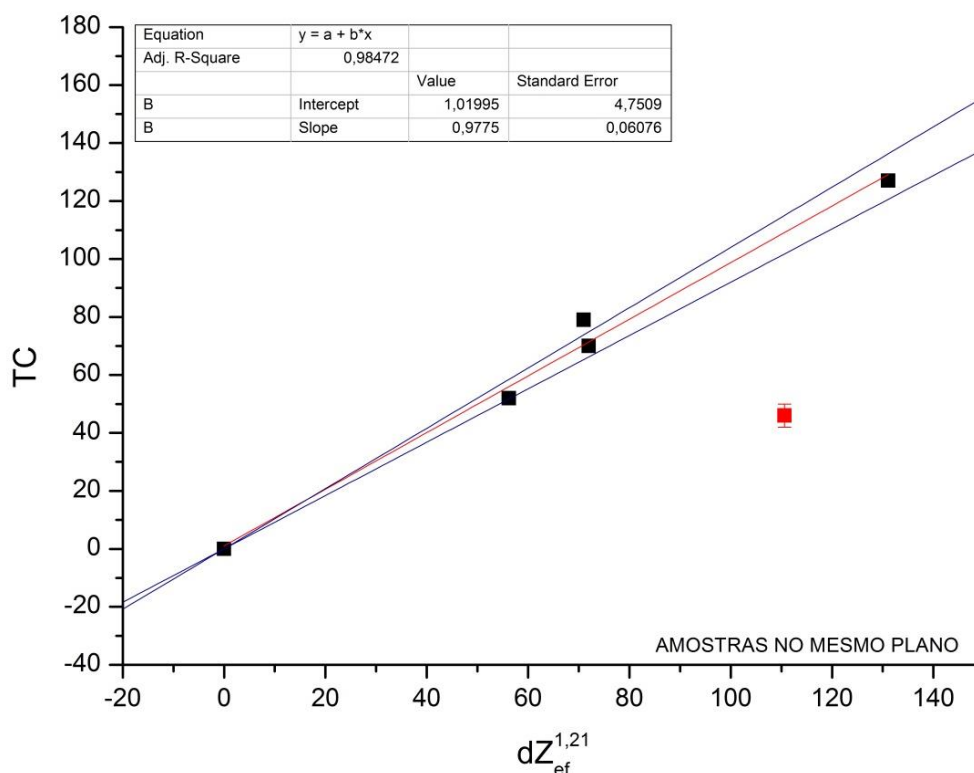
Figura 37- Aplicação do modelo para as amostras de Arenito e Sodalita. As linhas em azul mostram o intervalo de um desvio padrão da curva teórica obtida através dos padrões.



6.8 APLICAÇÃO UTILIZANDO CaO

Primeiramente, buscando um material de composição mais homogênea, procurou-se testar o modelo com óxido de cálcio. Esse material foi disponibilizado por um laboratório de química e no rótulo havia a informação que sua pureza era da ordem de 99%. CaO possui uma densidade de $3,35 \text{ g/cm}^3$ e seu número atômico efetivo é de 18,0. Amostra desse material foi colocada ao lado das amostras-padrões do conjunto 1 e tomografadas na tensão de 60 kV no microtomógrafo 1172.

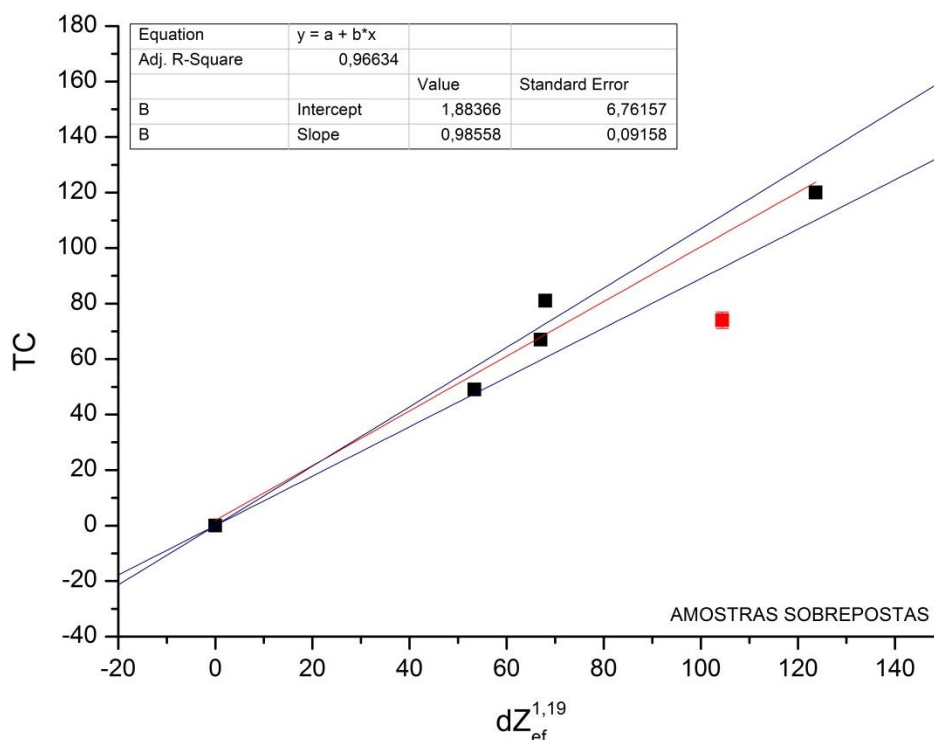
Figura 38 – Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas lado-a-lado no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em vermelho a amostra CaO.



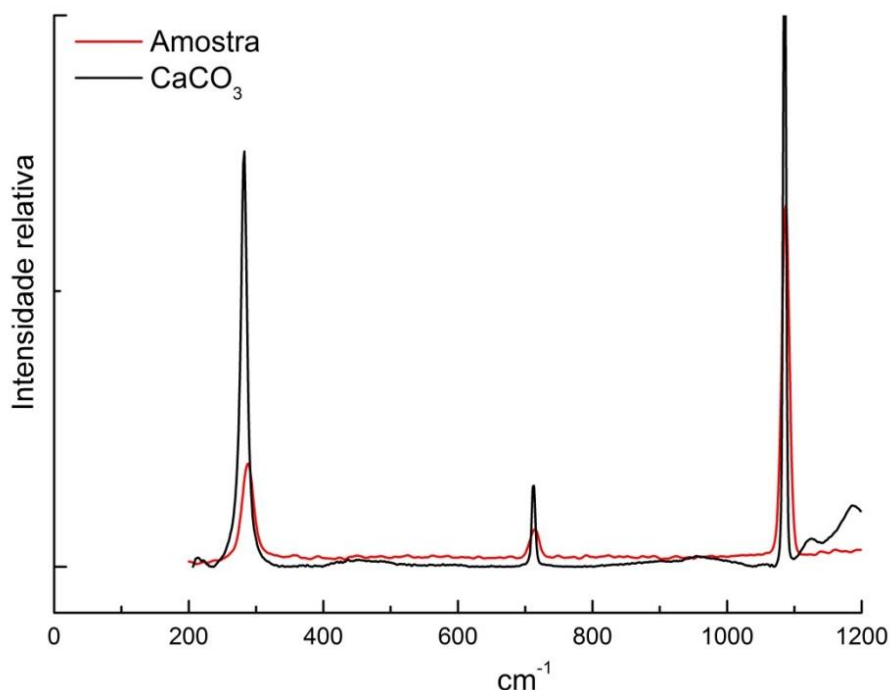
Os ajustes obtidos pelas amostras-padrões foram excelentes, exceto pelo fato que não foi possível explicar o comportamento da amostra CaO usando o modelo (Figura 38). Ao colocar a amostra na região central do porta-amostra, pode ter ocorrido uma sucessão de efeitos físicos nessa região, tais como espalhamentos e fluorescências. Assim, um efeito de espalhamento Compton de uma amostra próxima à borda do porta-amostra, pode causar fluorescência na amostra central, gerando efeitos em cascata. A amostra central seria então dependente das amostras que a circundam, podendo seu tom de cinza ser diferente se ela não estivesse nessa localização. Isso é um problema, pois a intenção é tomografar os padrões juntamente com as amostras desconhecidas. Dessa forma é possível analisar o histograma no NRecon e observar o seu efeito para todas as amostras. Mas devido ao fracasso, optou-se por voltar à configuração de medidas usadas no trabalho de mestrado: fazer medidas com as amostras sobrepostas. Neste caso, os parâmetros de reconstrução devem ser ajustados através de uma amostra e aplicado às demais. Porém, diminuem-se efeitos secundários, tais como múltiplos espalhamentos. Esperava-se, alterando essas configurações, obter sucesso em caracterizar o óxido

de cálcio. Não foi o que aconteceu (Figura 39). O resultado ficou melhor do que o obtido com as amostras no mesmo plano, porém muito longe de ser considerado razoável.

Figura 39- Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas sobrepostas no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em vermelho a amostra CaO.



Não há, aparentemente, no modelo, inconsistência que pudesse explicar esses resultados. Ele parecia funcionar muito bem para todos os testes realizados e, esperar-se-ia bons resultados nesse ensaio, ainda mais se tratando de uma amostra com alto grau de pureza. O último recurso disponível foi duvidar da real composição química da amostra. Para testar sua composição química, foram realizadas medidas com espectroscopia Raman. Utilizou-se o equipamento portátil da Deltanu, que possui um laser de 785 nm, uma faixa espectral de 200 a 2000 cm^{-1} , resolução de 8 cm^{-1} e potência máxima de 120 mW. O resultado da medida foi revelador: a amostra em questão não era CaO e sim CaCO_3 (Figura 40).

Figura 40 - Espectros Raman da amostra suspeita e um espectro padrão de CaCO₃.

Fonte do espectro padrão: RRUFF.

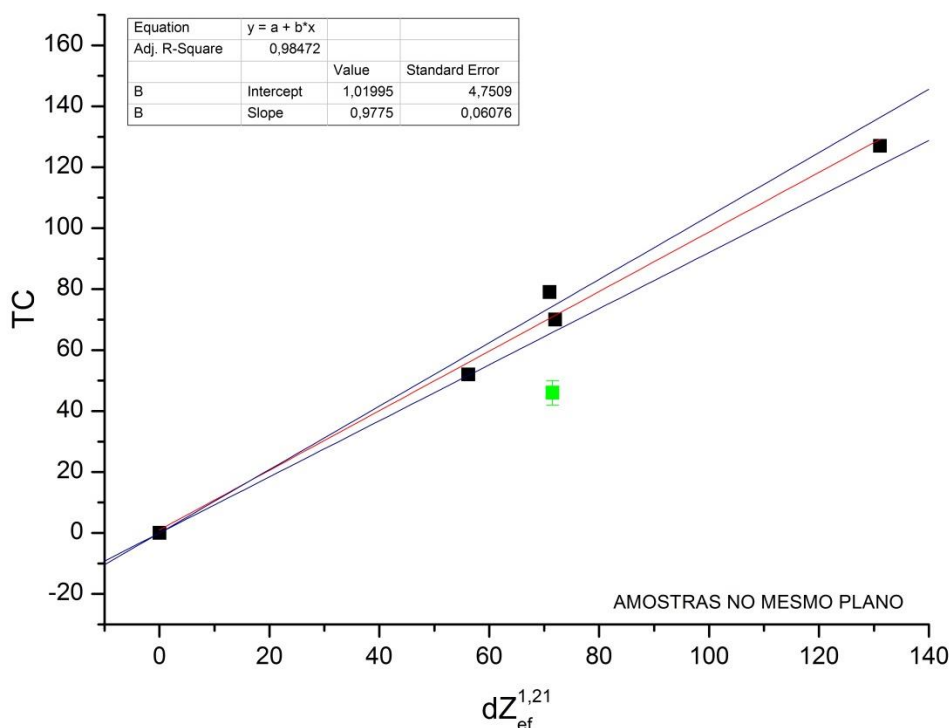
O carbonato de cálcio, CaCO₃, possui uma densidade de 2,70 g/cm³ e um valor de 15,0 para o número atômico efetivo. Isso modifica o valor de dZ_{ef}^m , que é característico de cada material. Com esses novos dados, foram refeitos os gráficos anteriores: para amostras lado-a-lado e elas sobrepostas (os resultados dos testes ANOVA, Tabela 25, mostraram uma alta relação linear entre as variáveis). Os resultados para as amostras colocadas lado-a-lado não foram satisfatórios (Figura 41). Esse resultado seria um indicativo que múltiplos espalhamentos poderiam ser, sim, o motivo de a amostra central ter um tom de cinza característico devido à sua posição. A fim de confirmar tal hipótese, os cálculos foram refeitos também para o caso das amostras serem colocadas sobrepostas no microtomógrafo.

Tabela 25 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de CaCO₃.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
AMOSTRAS NO MESMO PLANO					
Regressão	1	8360,31	8360,31		
Resíduos	3	96,89	32,30	258,8	10,13
Total	4	8457,2			

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
AMOSTRAS SOBREPOSTAS					
Regressão	1	7557,47	7557,47		
Resíduos	3	195,73	65,24	115,8	10,13
Total	4	7753,2			

Figura 41 - Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas lado-a-lado no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em verde a amostra CaCO₃.



Para esse caso, o resultado foi excelente (Figura 42). O modelo, através do ajuste linear conseguiu prever, através do valor de dZ_{ef}^m , qual seria o tom de cinza característico da amostra carbonato de cálcio (Tabela 26), diferenciando-o quimicamente da amostra de CaO. Porém, dessa experiência, algumas conclusões importantes foram tiradas: para a composição de um banco de amostras-padrões, deve-se ter a certeza da sua real composição química. Apesar de ser raro acontecer – compostos químicos serem cadastrados erroneamente – é importante que sejam feitas medidas, como por espectroscopia Raman, para ter maior segurança nas composições químicas. Outra conclusão é sobre a disposição das amostras no

porta-amostra. Os resultados não são bons em casos em que exista amostra na região central do porta-amostra, esta rodeada por outras amostras. Mas com as informações disponíveis, não parece ser um problema no modelo proposto e sim um problema de medida, já que os softwares de reconstrução não levam em conta efeitos como os de múltiplos espalhamentos. Mesmo assim, isso indica dificuldades futuras de se aplicar o modelo em que a amostra possui essas características de distribuição espacial de materiais.

Figura 42- Ajuste obtido através das amostras-padrões colocadas sobrepostas no porta-amostra. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão. Em verde a amostra CaCO_3 .

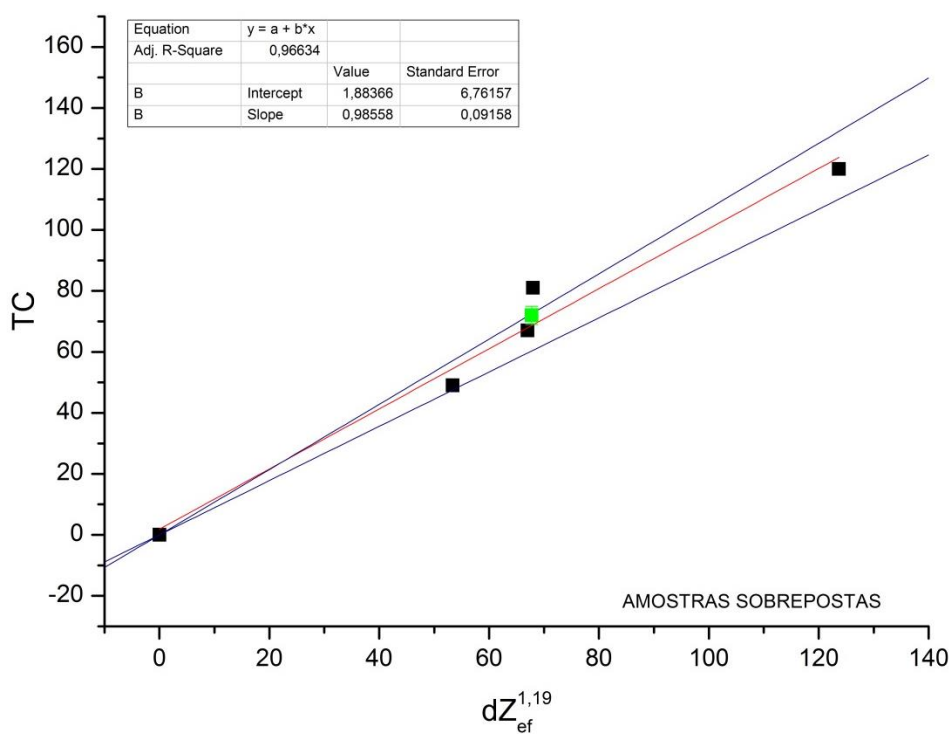


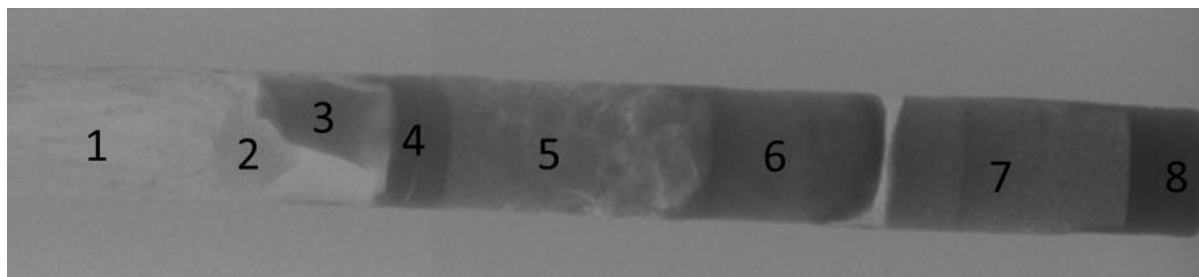
Tabela 26 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para CaCO_3 .

CaCO_3		
$dZ_{ef}^{1,19}$ Teórico	Tom de cinza Teórico	Tom de cinza Experimental
67,75	67	72±3

6.9 APLICAÇÃO UTILIZANDO VÁRIOS MATERIAIS

Outra aplicação do modelo foi utilizando materiais de diferentes composições, tais como nylon, grafite, carbonato de cálcio e alumínio. As amostras foram tomografadas em 80 kV em uma resolução de 13,7 μm no microtomógrafo 1172. Para o levantamento da curva de calibração foram usadas as amostras-padrões do conjunto 1. Como as amostras foram colocadas sobrepostas (Figura 43), os parâmetros de reconstruções foram baseados em apenas uma amostra e aplicadas às demais. Dessa maneira, alguns testes relacionados às reconstruções foram realizados. Para isso foram usados os parâmetros automáticos de reconstrução das amostras de hidróxido de cálcio, nylon e uma terceira usando como padrões a atenuação mínima, sofrida pela amostra de menor dZ_{ef}^m (nylon) e a atenuação máxima, da amostra com maior dZ_{ef}^m (dióxido de titânio).

Figura 43 - Projeções das amostras em 80 kV - nylon (1), grafite (2), alumínio (3), carbonato de cálcio (4), nitrato de cálcio (5), hidróxido de cálcio (6), cloreto de cálcio (7) e dióxido de titânio (8).



Fonte: do autor.

6.9.1 Parâmetros Nylon

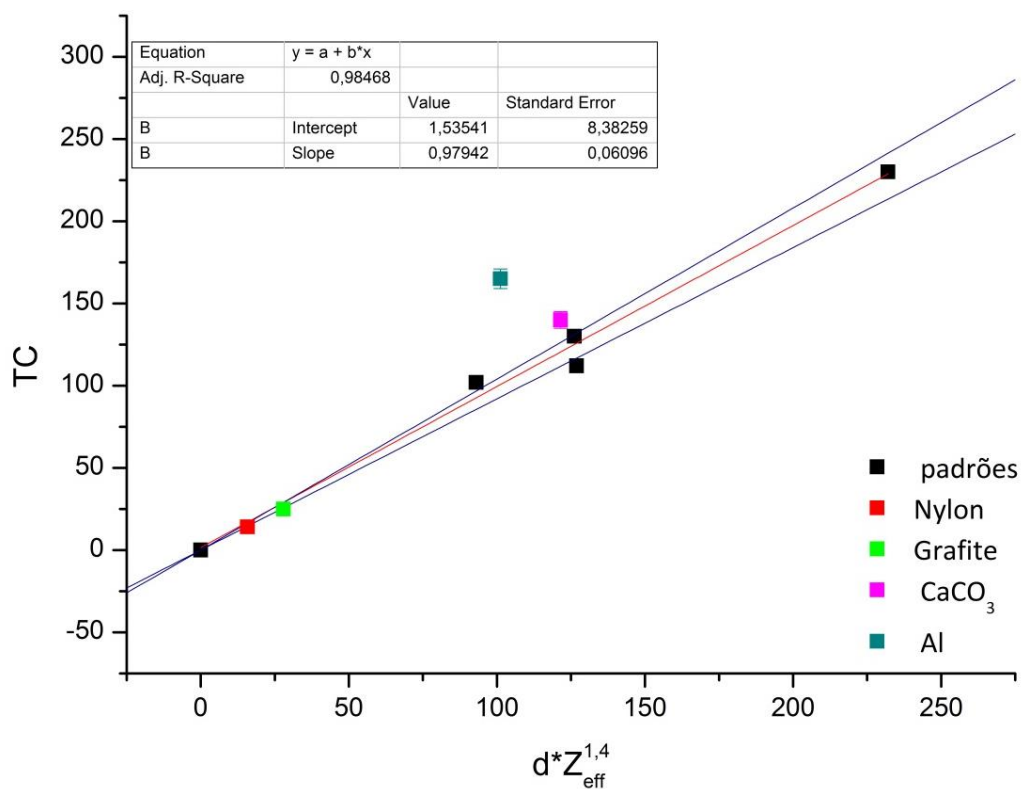
A distribuição automática, pelo NRecon, do histograma da amostra de nylon foram aplicados às demais amostras. O nylon foi escolhido por estar na parte inferior das curvas obtidas. Os parâmetros estatísticos para esse teste foram bons (Tabela 27).

Tabela 27 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear usando os parâmetros de reconstrução da amostra de nylon.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	26544,3	26544,3		
Resíduos	3	308,5	102,8	258,1	10,13
Total	4	26852,8			

Os resultados (Figura 44) mostram uma excelente concordância para as amostras de nylon e grafite (parte inferior da curva). O resultado pode ser considerado satisfatório para a amostra de carbonato de cálcio, uma vez que usando dois desvios padrões da curva teórica, o valor obtido comparado ao valor experimental fica muito próximo. Isso já não ocorreu para a amostra de alumínio.

Figura 44 - Ajuste obtido usando os parâmetros de reconstrução da amostra de nylon. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão.



6.9.2 Parâmetros Hidróxido de Cálcio

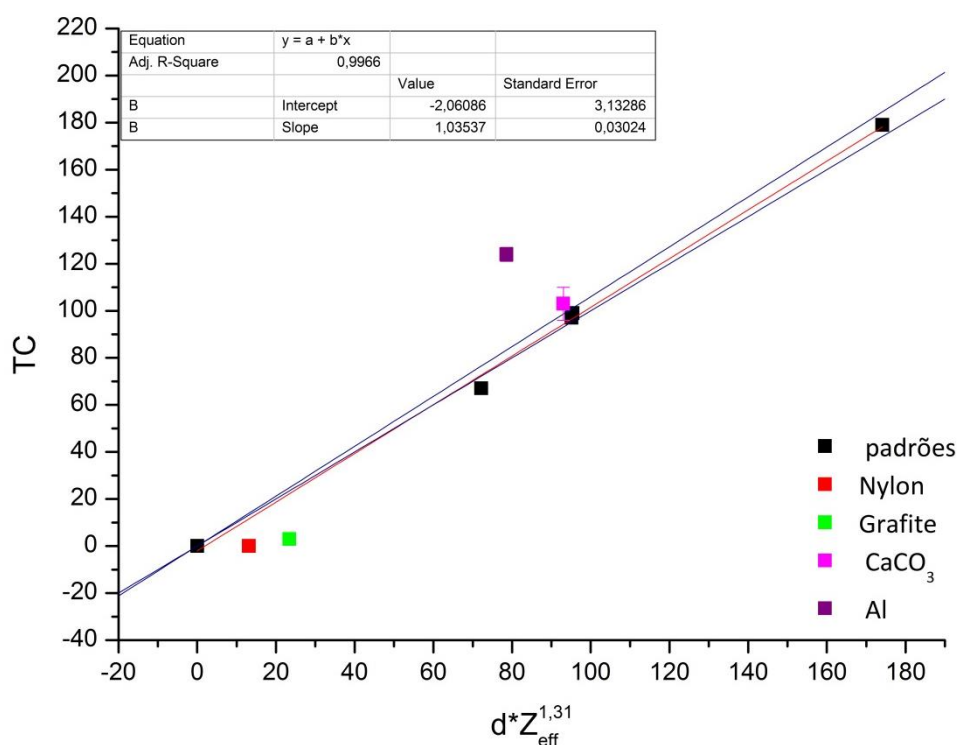
Também foi realizado um teste usando os parâmetros de reconstrução da amostra de hidróxido de cálcio. Novamente aqui foi utilizado o modo automático para definir os valores mínimo e máximo do histograma. Esses valores foram usados para a reconstrução das demais amostras. A curva teórica obtida possui um alto valor de coeficiente de determinação, o que é um bom resultado. O teste ANOVA também indicou um valor de F significativo (Tabela 28).

Tabela 28 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear usando os parâmetros de reconstrução da amostra de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	$F_{1,3}$ (95%)
Regressão	1	16624,7	16624,7		
Resíduos	3	42,5	14,2	1172,5	10,13
Total	4	16667,2			

Analisando a Figura 45, nota-se que agora, usando os parâmetros de reconstrução do hidróxido de cálcio, a amostra de carbonato de cálcio, que possui um valor de $dZ_{ef}^{1,31}$ próximo, foi melhor descrita pelo modelo. O contrário ocorreu com as amostras de nylon, grafite e alumínio. Nesse caso o modelo não conseguiu explicar bem o comportamento dessas amostras. Isso indica que há uma relação direta dos procedimentos usados para a reconstrução das amostras e sua aplicação no modelo. Este pareceu funcionar bem nas regiões próximas às da amostra usada como padrão na reconstrução, como se pode observar desses dois tópicos.

Figura 45 - Ajuste obtido usando os parâmetros de reconstrução da amostra de hidróxido de cálcio.
As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão.

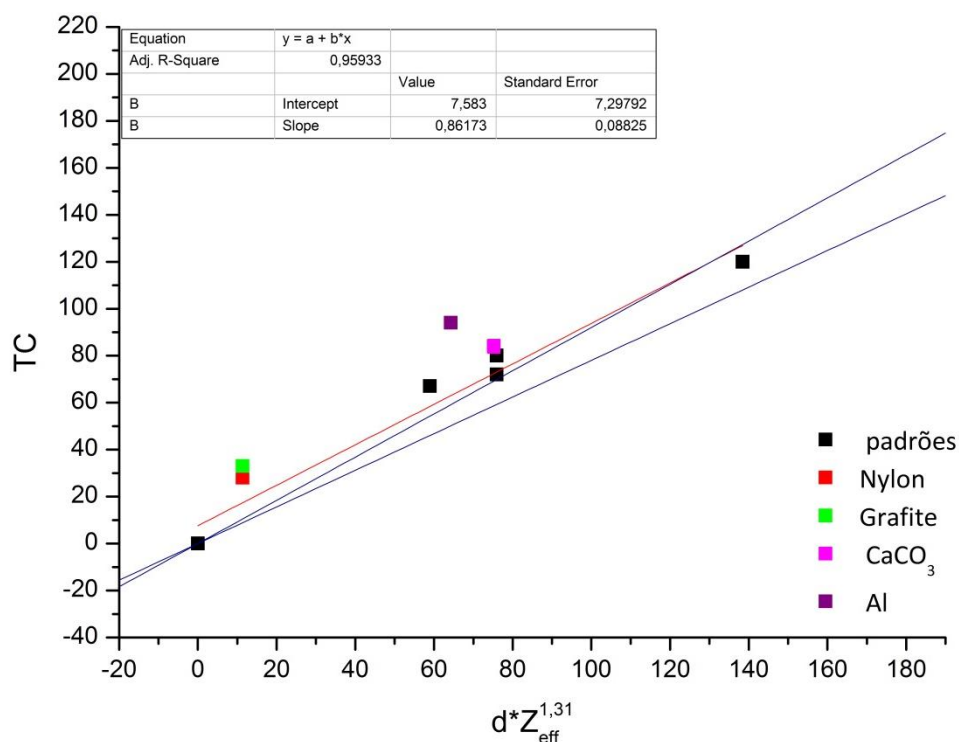


6.9.3 Parâmetros de Atenuação Máximo/Mínimo

Como os resultados obtidos até então mostravam uma dependência com a escolha da amostra padrão de reconstrução, testou-se a possibilidade de usar os menores e maiores valores de atenuação presente nesse conjunto de amostras. A amostra que possui a menor atenuação, além do ar, é o nylon. Por isso, o valor automático do menor valor do seu histograma foi usado como o limite inferior. Já a amostra mais atenuante é o dióxido de titânio e o valor máximo do seu histograma foi usado como o limite superior. Esses valores mínimo e máximo foram usados para a reconstrução das amostras. O objetivo era verificar se seria possível descrever todas as amostras analisadas usando apenas uma reconstrução. Os resultados (Figura 46) indicaram que, pelo menos para esse conjunto de amostras, isso não foi possível. Nenhuma das amostras analisadas teve bons resultados. Isso indica que o modelo proposto, ao contrário do que se desejava, funciona bem para um intervalo

estreito de valores de dZ_{ef}^m , quando existem amostras bem distintas onde os parâmetros de reconstrução devem ser o mesmo para todas. Vale destacar que esse comportamento ocorreu apenas em medidas onde houve um número grande de amostras tomografadas; diferente dos resultados obtidos para um número pequeno de amostras. Contudo, com os diferentes dados obtidos até o momento, não parece haver uma inconsistência no modelo proposto e uma possível explicação para o comportamento desses dados pode estar no software de reconstrução das imagens, haja vista que ele não distribui esses tons de cinza nas amostras de maneira linear. O teste ANOVA (Tabela 29) mostrou que o valor de F obtido foi bem menor, comparado com os ensaios realizados anteriormente, indicando não ser esse o melhor tratamento dos dados.

Figura 46- Ajuste obtido usando os parâmetros de reconstrução com atenuação mínima e máxima. As linhas em azul consideram o intervalo de um desvio padrão.



Esses resultados obtidos serviram para mostrar que o modelo, mesmo usando um número grande de amostras, funciona bem. Porém, deve-se ter em mente que ele funciona melhor nas regiões próximas à amostra usada como padrão na reconstrução. Se existir diferentes materiais na amostra, é necessário, então, que

várias reconstruções sejam feitas e ajustes matemáticos específicos de cada região sejam realizados, ou seja, devem-se fazer outras reconstruções.

Tabela 29 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear usando os parâmetros de reconstrução com atenuação mínima e máxima.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	7260,4	7260,4		
Resíduos	3	228,4	76,1	95,3	10,13
Total	4	7488,8			

6.10 APLICAÇÕES DE INTERESSE PETROGRÁFICOS

A petrografia é um ramo da geologia que tem o interesse de estudar rochas através de suas características químicas, estruturais e mineralógicas. Alguns dos principais materiais de interesse para a área estão mostrados na Tabela 30. Os materiais são mostrados com seus valores de densidade e número atômico efetivo. A última coluna, mostrando os valores de $dZ_{ef}^{1,20}$, possui caráter didático com o objetivo de mostrar que alguns materiais da mesma classe podem ter valores de $dZ_{ef}^{1,20}$ muito distintos, permitindo uma melhor diferenciação química entre eles; outros com valores muito próximos, o que pode ser um problema na sua diferenciação química. Observa-se também que há materiais com valores de $dZ_{ef}^{1,20}$ próximos, mesmo sendo de classes diferentes.

Tabela 30 - Exemplos de materiais de interesse na petrografia com seus valores de densidade (g/cm^3), número atômico efetivo e dZ_{ef}^m .

NOME	d	Z _{ef}	$dZ_{ef}^{1,20}$
EVAPORITOS			
Halita	2,17	15,33	57,43
Anidrita	2,96	15,68	80,48
Gipsita	2,32	14,68	58,29
Taquidrita	1,68	14,53	41,69
Silvita	1,98	18,13	64,08
Carnalita	1,61	14,79	40,81

NOME		d	Z _{ef}	$dZ_{ef}^{1,20}$
Langbeinita		2,83	14,23	68,49
Polihalita		2,78	15,01	71,73
Keinita		2,13	14,17	51,29
MINERAIS SECUNDÁRIOS				
Barita		4,48	47,2	457,10
Enxofre		2,07	16	57,67
Pirita		5	21,96	203,67
Galena		7,5	78,05	1399,29
Carvão	Antracito	1,51	6	12,96
	Betuminoso	1,27	8,09	15,61
	Linhito	1,23	6,41	11,43
METAIS				
Aço		7,74	25,96	385,40
Alumínio		2,69	13	58,41
SILICATOS				
Quartzo		2,65	11,78	51,12
Opala	3.5% H2O	2,16	11,68	41,25
	6.33% H2O	2,1	11,6	39,77
	8.97% H2O	2,04	11,52	38,32
Ortoclásio		2,55	13,39	57,37
Albita		2,62	11,55	49,36
Anortita		2,76	13,73	63,99
Argilas	Caulinita	2,42	11,83	46,92
	Clorita	2,77	16,67	81,06
	Ililita	2,53	14,1	60,56
	Montmorinolita	2,12	13,19	46,84
Micas	Muscovita	2,83	12,76	60,09
	Glauconita	2,56	16,71	75,13
	Biotita	3,01	16,65	87,96
ÓXIDOS				
Hematita		5,27	23,44	232,15
Magnetita		5,18	23,67	230,87
Goethita		4,37	22,66	184,84
Limonita		3,5	20,39	130,43
CARBONATOS				
Calcita		2,71	15,71	73,86
Dolomita		2,87	13,74	66,60
Ankerita		2,9	18,59	96,72
Siderita		3,94	21,09	152,89
FOSFATO				
Hidroxiapatita		3,15	16,3	89,73

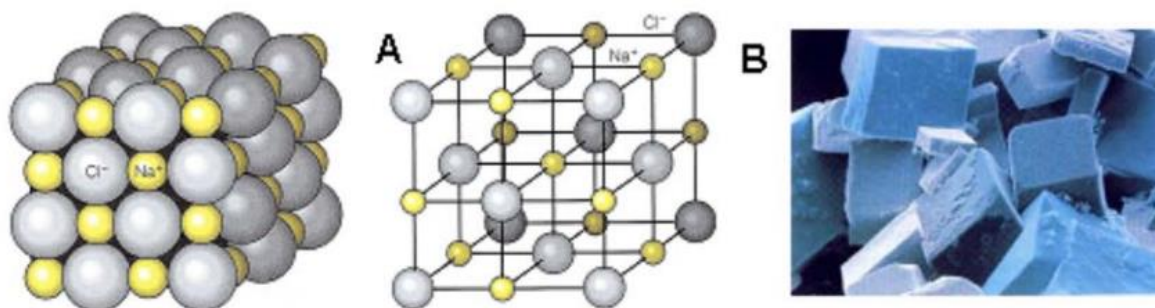
Fonte: comunicação privada.

Dentre os materiais descritos, testou-se a aplicação do modelo com quatro materiais: da classe dos evaporitos - halita e gipsita, e dos óxidos - goethita e hematita. Todas as amostras foram fornecidas pelo professor Angelo Spoladore, do departamento de Geociência da UEL.

6.10.1 Halita

A halita é um sal, composto por NaCl. Apesar de ter a mesma formulação química do sal de cozinha, o termo halita refere-se à sua ocorrência natural em rochas. Possui uma forma cristalina hexaoctaédrica (Figura 47), com densidade de $2,17 \text{ g/cm}^3$ e número atômico efetivo 15,2.

Figura 47 - Estrutura atômica da halita (A). Fotomicrografia de cristais de Halita (B).



Extraído de: Melo et al, 2005.

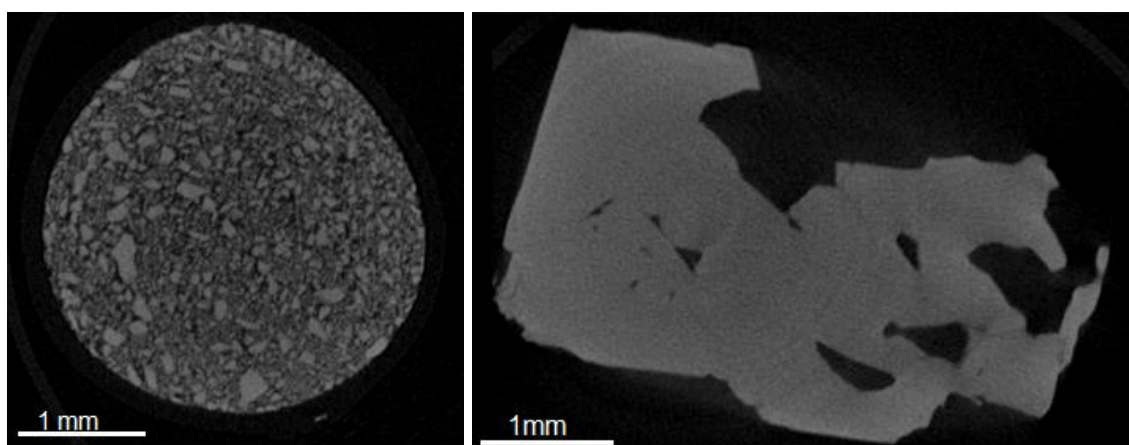
Com o objetivo de estudar a interferência no tom de cinza característico de amostras cristalinas em imagens microtomográficas, a amostra de halita foi tomografada no microtomógrafo 1173 (Tabela 31), juntamente com as amostras-padrões do conjunto 1, em duas formas: *in natura* e em pó. A amostra em pó foi obtida macerando a amostra.

Tabela 31 – Parâmetros de aquisição dos dados para amostra de Halita – microtomógrafo SkyScan 1173.

PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO			
Tensão (kV)	70	Passo Angular (°)	0,3
Corrente (µA)	60	<i>Frames</i>	3
Resolução (µm)	6	<i>Random Movement</i>	3
Filtro	Al 1mm	Intervalo angular de medida (°)	360
Tempo de exposição (ms)	500	Tempo total de aquisição; Escaneamentos realizados (“oversize”)	5h; 5

Os resultados obtidos após a reconstrução para as amostras de Halita mostraram uma diferença considerável no tom de cinza médio de cada amostra (Figura 48).

Figura 48 – Amostras reconstruídas de Halita. Amostra macerada (esquerda) e *in natura* (direita).



Fonte: do autor.

A amostra de halita em pó mostra pontos em que há cristais do sal, evidenciando a diferença de tom de cinza entre essas duas fases do material. É de se supor que diferentes fases atenuem a radiação de forma diferente. Porém, os resultados mostraram uma grande diferença de tonalidade, o que não era esperado. Se a imagem da halita em pó reconstruída fosse analisada por técnicos da área, existe uma alta probabilidade deles considerarem duas fases (que é nítido na imagem) e conseqüentemente, dois materiais diferentes (que é errôneo).

Ao se aplicar os resultados obtidos no modelo proposto (Figura 49 e ANOVA, Tabela 32), observa-se que ele consegue prever o tom de cinza médio da amostra de halita quando ela está na fase pó. Quando se aplica o modelo na fase *in natura*, o resultado não é satisfatório (Tabela 33).

Tabela 32 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de halita.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	7972,2	7972,2		
Resíduos	3	26,6	8,8	900	10,13
Total	4	7998,8			

Figura 49 – Ajuste linear obtido para as amostras de Halita. As retas em azul representam um desvio padrão da reta teórica.

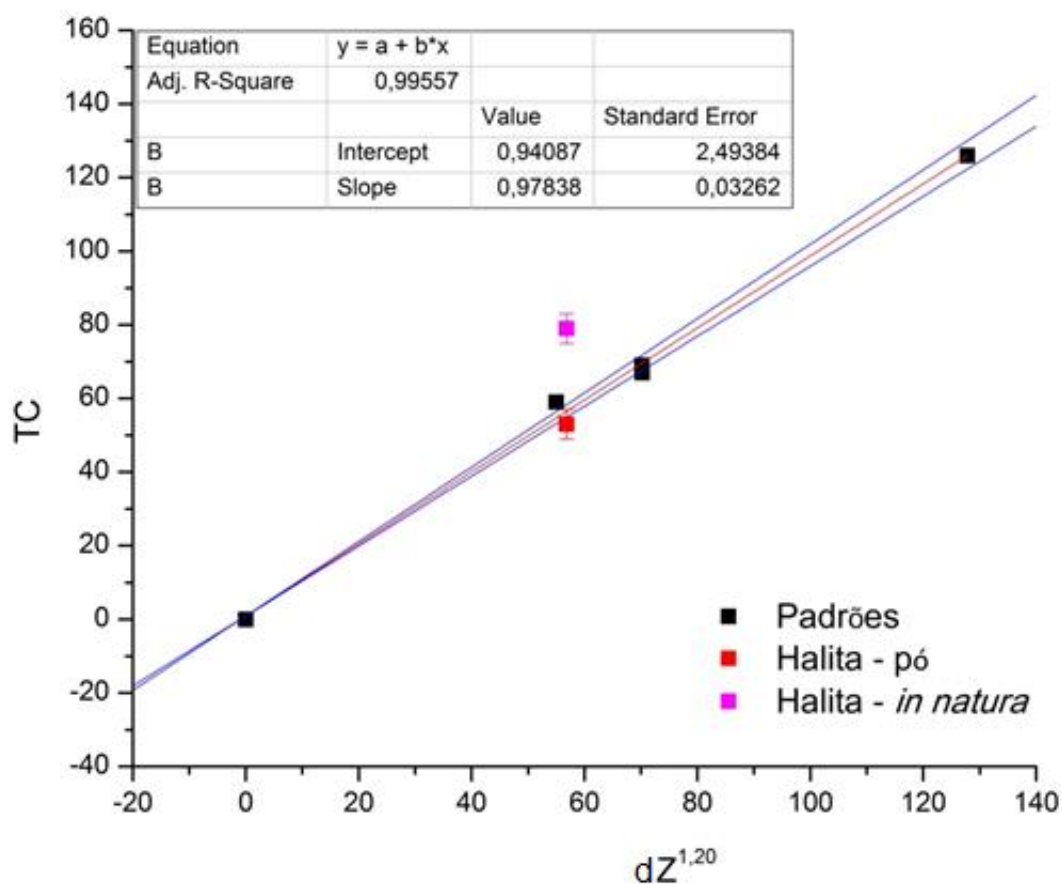


Tabela 33 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para halita em suas duas fases.

Halita			
$dZ_{ef}^{1,20}$ Teórico	TC Teórico	TC Experimental Pó	TC Experimental <i>In natura</i>
56,84	56	53±4	79±4

6.10.2 Gipsita

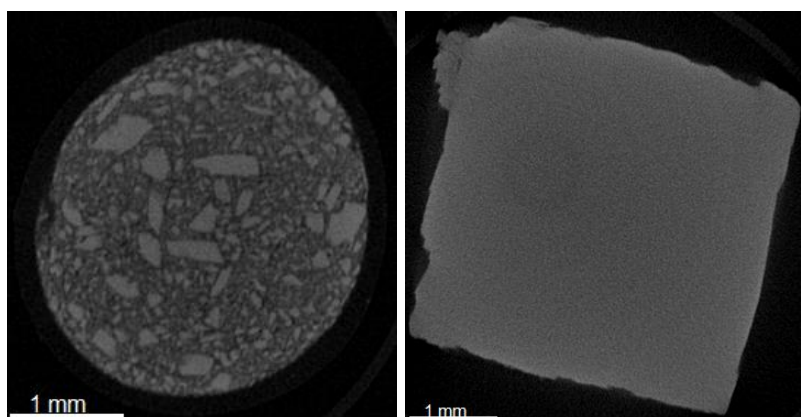
A gipsita é um mineral de composição química $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Possui uma densidade de $2,32 \text{ g/cm}^3$ e um número atômico efetivo de 15,2. Sua formação ocorre como produto da hidratação da anidrita e ela possui um sistema cristalino monoclinico. Uma amostra da gipsita *in natura* e em pó (macerada) foram medidas no microtomógrafo SkyScan 1173 (Tabela 34), sendo as amostras-padrões usadas a do conjunto 1.

Tabela 34 – Parâmetros de aquisição dos dados para amostra de Gipsita – microtomógrafo SkyScan 1173.

PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO			
Tensão (kV)	70	Passo Angular (°)	0,3
Corrente (µA)	60	<i>Frames</i>	3
Resolução (µm)	6	<i>Random Movement</i>	3
Filtro	Al 1mm	Intervalo angular de medida (°)	360
Tempo de exposição (ms)	500	Tempo total de aquisição; Escaneamentos realizados (“oversize”)	5h; 5

As imagens reconstruídas para as duas fases da gipsita mostraram, novamente, diferentes tonalidades de cinza (Figura 50).

Figura 50 – Amostras reconstruídas de gipsita. Amostra macerada (esquerda) e *in natura* (direita).



Fonte: do autor.

Os resultados obtidos ao se aplicar, no modelo, as duas fases da gipsita, foram muito bons apenas para a fase em pó (Figura 51 e ANOVA na Tabela 35). O modelo não pode explicar, teoricamente, o tom de cinza da amostra de gipsita *in natura* (Tabela 36). Os dois casos apresentados, da halita e gipsita, evidencia que a fase da amostra influencia seu tom de cinza característico. Como dito anteriormente, é evidente que a interação da radiação com distintas fases do material produzem diferentes efeitos e, conseqüentemente, altera a quantidade de radiação que chega ao detector. O que se esperava é que o resultado obtido para a halita tivesse sido um caso particular. Esperava-se que nem todos os materiais que possuem estruturas cristalinas apresentassem valores de tons de cinza tão distintos na sua fase *in natura* e em pó.

Tabela 35 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de gipsita.

Fonte de variação	N° de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,3} (95%)
Regressão	1	7972,2	7972,2		
Resíduos	3	26,6	8,8	900	10,13
Total	4	7998,8			

Ficou evidente, nesses dois casos, que o modelo funcionou muito bem apenas quando as amostras estavam em pó. Vale destacar que as amostras-

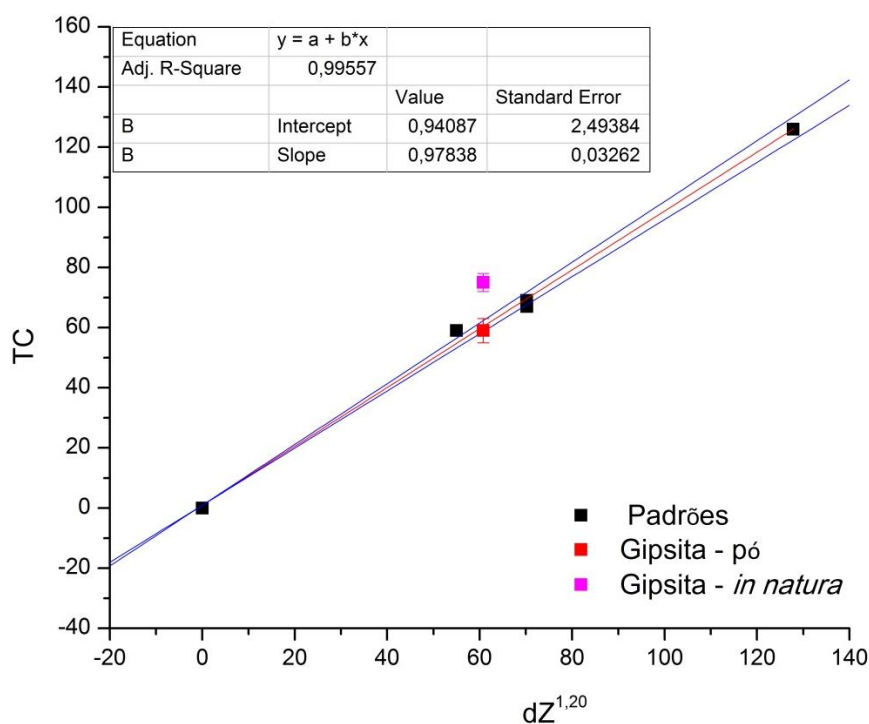
padrões também estão na mesma forma, pó. Talvez possa existir uma relação entre as fases do material a ser tomografado e seu tom de cinza característico.

Tabela 36 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para Gipsita em suas duas fases.

Gipsita			
$dZ_{ef}^{1,20}$ Teórico	TC Teórico	TC Experimental Pó	TC Experimental <i>In natura</i>
60,77	60	59±5	75±3

No modelo aqui apresentado, poder-se-ia inserir na equação um fator de correção que corrigiria essa discrepância entre os tons de cinza obtidos. Porém, se o fizesse agora, não seria prudente, uma vez que é necessário que amostras desses minerais de diferentes lugares fossem tomografados nas fases pó e *in natura*. Se os resultados mostrassem que os fatores de correção são iguais, uma constante poderia ser inserida no modelo a fim de ajustar o tom de cinza característico para essas amostras, agora na fase *in natura*.

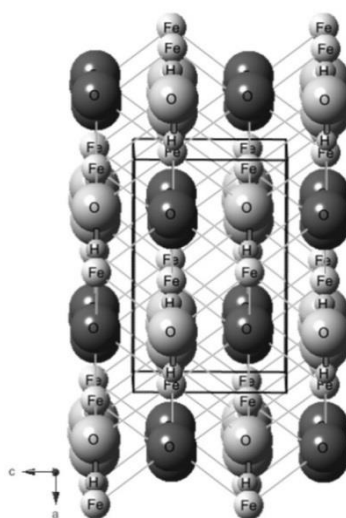
Figura 51 – Ajuste linear obtido para as amostras de Gipsita. As retas em azul representam um desvio padrão da reta teórica.



6.10.3 Goethita

A goethita é um mineral de óxido de ferro [FeO(OH)] com densidade 4,20 g/cm³ e número atômico efetivo 22,0. Possui uma estrutura cristalina na forma ortorrômbica, sendo que cada íon de Fe⁺³ está coordenado com três O⁻² e três OH⁻, formando octaédricos (Figura 52).

Figura 52 – Representação da estrutura cristalina da Goethita.



Fonte: Oliveira et al, 2013.

Por possuir uma estrutura cristalina, uma amostra em pó e outra *in natura* de goethita foram tomografadas juntamente com uma rocha (Figura 53) que, pela descrição geológica, possui goethita.

Figura 53 – Rocha contendo goethita.



Fonte: do autor.

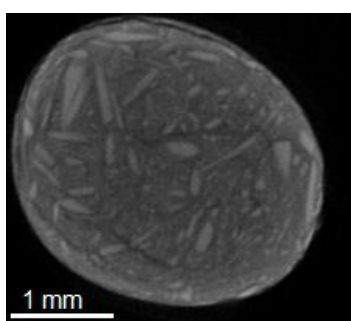
A descrição geológica indica que a amostra se trata de um arenito de coloração que vai do preto ao marrom com alta friabilidade. As porções pretas constituem o mineral goethita. O objetivo proposto foi verificar o comportamento do tom de cinza característico do mineral goethita em três situações: na amostra em pó, em uma amostra *in natura* e na rocha. Para tal, as três foram tomografadas, juntamente com as amostras-padrões do conjunto 2, no SkyScan 1173, com uma resolução de 7,8 μm (Tabela 37).

Tabela 37 – Parâmetros de aquisição dos dados para as amostras de goethita – microtomógrafo SkyScan 1173.

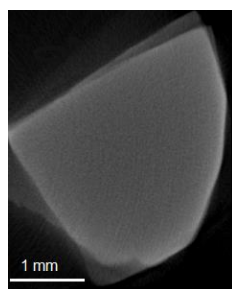
PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO			
Tensão (kV)	70	Passo Angular (°)	0,3
Corrente (μA)	60	Frames	3
Resolução (μm)	7,8	Random Movement	3
Filtro	Al 1mm	Intervalo angular de medida (°)	360
Tempo de exposição (ms)	500	Tempo total de aquisição; Escaneamentos realizados (“oversize”)	5h; 6

As imagens reconstruídas para a amostra de goethita em pó mostraram que há diferença no tom de cinza característico em relação à amostra *in natura* (Figura 54).

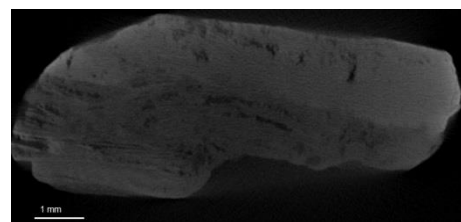
Figura 54 – Imagens reconstruídas para as amostras de Goethita. (A) – amostra em pó, com presença de cristais de goethita (parte clara). (B) Amostra *in natura*. (C) Rocha analisada contendo goethita.



A



B



C

Fonte: do autor.

Os valores dos tons de cinza característicos das amostras de goethita foram calculados através do modelo (ANOVA na Tabela 38) e os resultados indicam uma boa concordância para a amostra de goethita em pó (Figura 55). Para as amostras *in natura*, os resultados foram insatisfatórios (Tabela 39). Porém, os valores das amostras nos três casos estão muito próximos. Isso vem corroborar com a ideia de que talvez seja possível aplicar uma constante de correção no modelo quando a amostra a ser estudada estiver na forma *in natura*.

Tabela 38 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de goethita.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,4} (95%)
Regressão	1	4254,8	4254,8		
Resíduos	4	62,5	15,6	272	7,71
Total	5	4317,3			

Figura 55 – Resultados obtidos para as amostras de goethita. As retas tracejadas em azul indicam um desvio padrão.

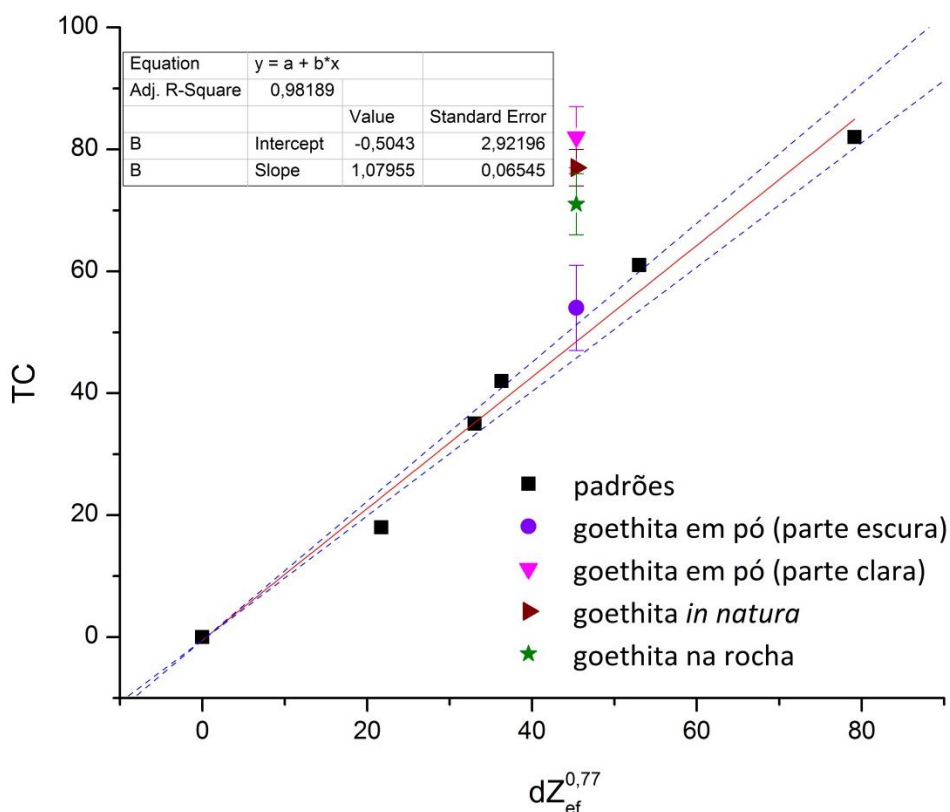


Tabela 39 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para goethita.

Goethita					
$dZ_{ef}^{0,77}$	TC	TC Experimental	TC	TC	TC
Teórico	Teórico	Pó (parte escura)	Experimental Pó (parte clara)	Experimental <i>In natura</i>	Experimental Rocha
45,38	49	54±7	82±5	77±3	71±5

6.10.4 Hematita

A hematita é um óxido de ferro, Fe_2O_3 , podendo existir em duas formas cristalinas: hexagonal (denominada $Fe_2O_3-\alpha$) ou romboédrica ($Fe_2O_3-\gamma$). Sua densidade é de $5,24 \text{ g/cm}^3$ e possui número atômico efetivo de 23,0 (Figura 56).

Figura 56 – Amostra de rocha arenítica contendo hematita.



Fonte: do autor.

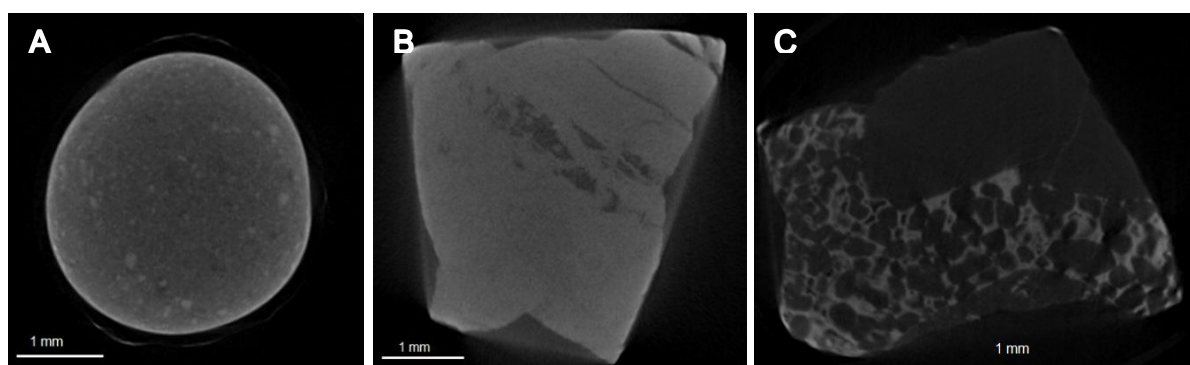
Com o objetivo de analisar o comportamento do tom de cinza da hematita em duas fases (pó e *in natura*), amostras foram tomografadas no SkyScan 1172. Junto às amostras, foram colocados os padrões do conjunto 2 e uma amostra de rocha. A descrição geológica da rocha indica que se trata de um arenito com presença de hematita. Todas as amostras foram colocadas de maneira sobrepostas e medidas em uma resolução de $7,9 \mu\text{m}$ (Tabela 40).

Tabela 40 – Parâmetros de aquisição dos dados para as amostras de hematita – microtomógrafo SkyScan 1172.

PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO			
Tensão (kV)	100	Passo Angular (°)	0,3
Corrente (µA)	100	Frames	3
Resolução (µm)	7,9	Random Movement	3
Filtro	Al 0,5 mm	Intervalo angular de medida (°)	360
Tempo de exposição (ms)	500	Tempo total de aquisição; Escaneamentos realizados (“oversize”)	11h; 7

As imagens foram reconstruídas e como ocorreu para as demais amostras com estruturas cristalinas, na amostra em pó é possível observar dois tons de cinza diferentes. O tom mais claro está de acordo com o tom de cinza da hematita *in natura* (Figura 57).

Figura 57 – Imagens reconstruídas para as amostras de Hematita. (A) – amostra em pó, com presença de cristais de hematita (parte clara). (B) - Amostra *in natura*. (C) - Rocha analisada contendo Hematita.



Fonte: do autor.

As imagens reconstruídas da rocha (Figura 59) indicam a presença de um material com alta atenuação dos raios X. Pela descrição geológica da rocha, se trata da hematita. Notam-se duas fases distintas: uma com tonalidade cinza mais baixo, sendo arenito e outra com uma tonalidade mais alta; hematita. Ainda percebe-se que a hematita não está concentrada em uma região, mas sim permeando o arenito.

O tom de cinza médio, nesse caso, foi determinado através de uma média de vários ROIs (Figura 59). Estes por sua vez, foram feitos em diferentes fatias. Observando o histograma obtido para cada um dos ROIs, nota-se que em A, por ser uma região mais estreita, há no histograma dois picos característicos. Um relativo ao arenito e o outro à hematita, com tom de cinza 69. Em regiões contendo majoritariamente hematita (B, D e E), seus picos ficam bem evidentes (tom de cinza 70, 76 e 70, respectivamente) e o histograma mais estreito. Vale mencionar que no ROI em (C), com tom de cinza de 83, deve-se ter efeitos de borda. Isso se demonstra por sua tonalidade de cinza ser mais elevada que às demais. Assim, em amostras como a dessa rocha, se faz necessário determinar vários ROIs, em várias fatias, a fim de minimizar possíveis artefatos presentes nas imagens.

Ao se aplicar os dados obtidos no modelo (ANOVA na Tabela 41), o resultado, como esperado, ficou muito bom para a amostra de hematita em pó (Figura 58).

Figura 58 – Resultados obtidos para as amostras de hematita. As retas tracejadas em azul indicam um desvio padrão.

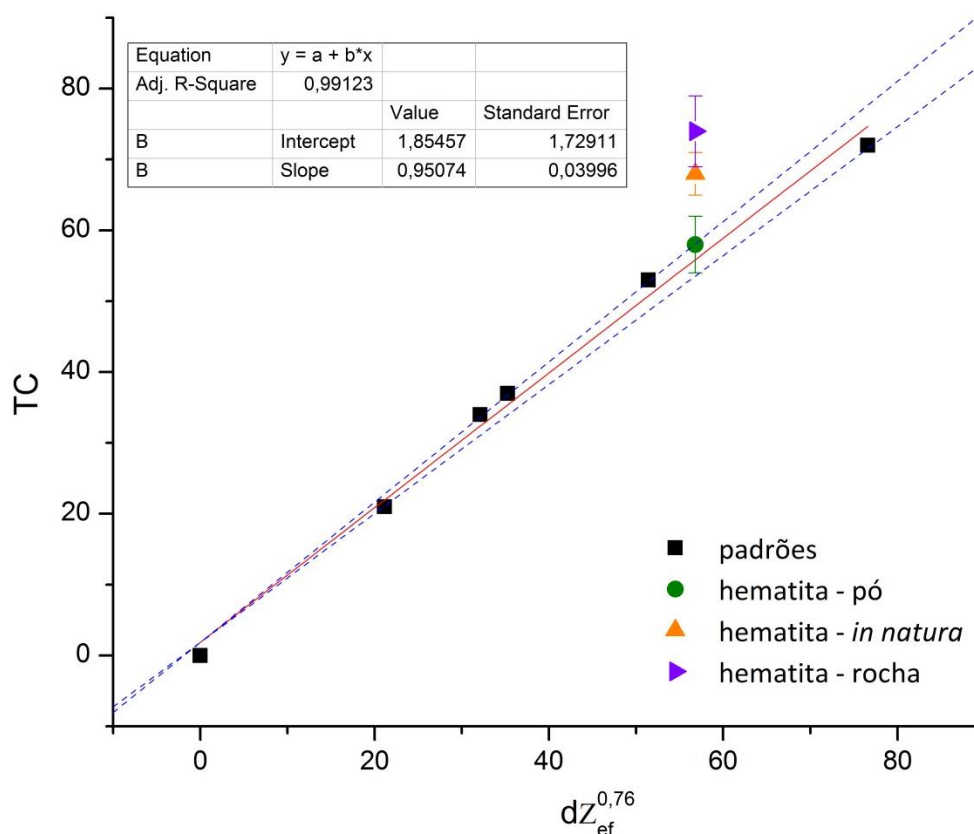
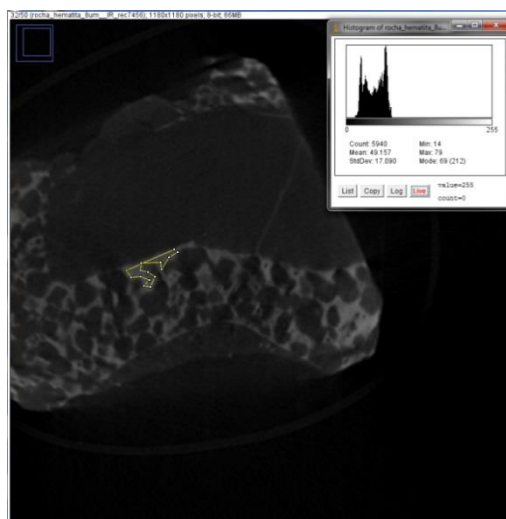
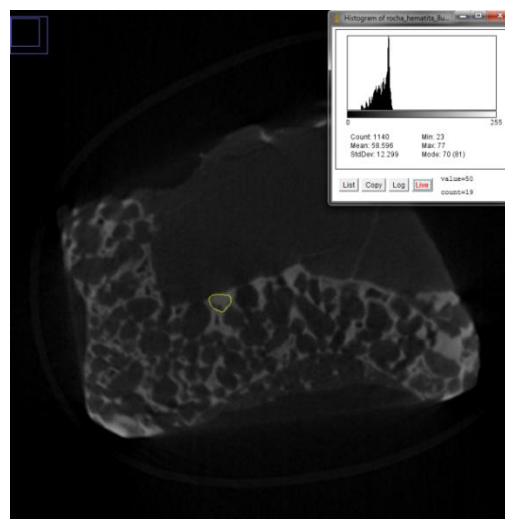


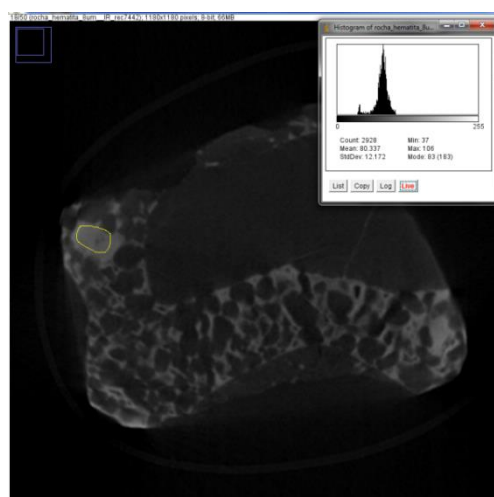
Figura 59 – Imagens reconstruídas da rocha com a definição dos ROIs. Na caixa superior à direita, o histograma da região selecionada.



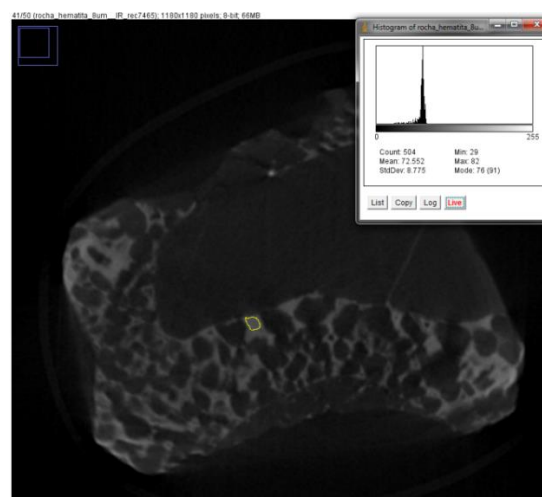
A



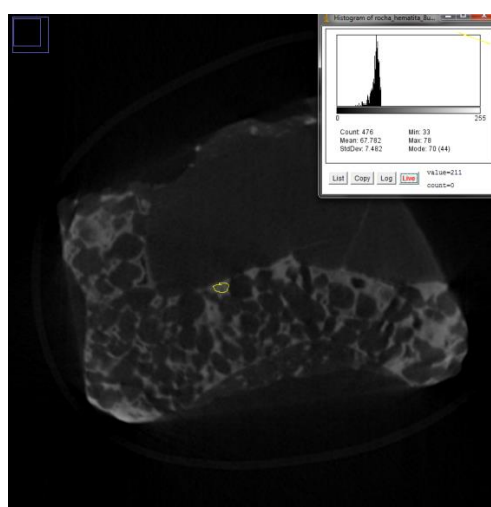
B



C



D



E

Fonte: do autor.

Tabela 41 - Análise da variância para o ajuste de um modelo linear para a amostra de hematita.

Fonte de variação	Nº de graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor de F	F _{1,4} (95%)
Regressão	1	3089	3089		
Resíduos	4	21,8	5,4	565	7,71
Total	5	3110,8			

Da mesma maneira que ocorreu para as demais amostras com estruturas cristalinas estudadas, os valores do tom de cinza característico para as amostras *in natura* e para as regiões estudadas na rocha são equivalentes (Tabela 42).

Tabela 42 - Comparação entre os valores de cinza teórico e experimental para hematita.

Hematita				
$dZ_{ef}^{0,76}$	TC	TC Experimental	TC Experimental	TC Experimental
Teórico	Teórico	Pó (parte escura)	<i>In natura</i>	Rocha
45,38	54	58±4	68±3	74±5

Os resultados obtidos na aplicação do modelo para a determinação do tom de cinza característico das amostras de halita, gipsita, goethita e hematita foram muito bons quando as amostras estavam em pó. Já para as amostras *in natura* os resultados foram ruins. Isso demonstra a necessidade de explorar mais os efeitos de amostras com estruturas cristalinas, *in natura*, em imagens microtomográficas. Espera-se que essa diferença de tonalidade seja constante para um mesmo material. Se assim o for, uma constante de correção pode ser inserida no modelo, permitindo-o determinar teoricamente o tom de cinza do material, seja na forma em pó ou *in natura*.

7. CONCLUSÕES

A microtomografia de raios X tem se destacado nas últimas décadas por ser uma metodologia capaz de fornecer características morfológicas de vários tipos de amostras, sendo usada em vários campos do conhecimento.

Recentemente, aumentou o interesse em, além de obter informações morfológicas, obter informações sobre a composição química dos materiais presentes na amostra. Uma técnica muito utilizada é a de dupla energia, que consiste em tomografar a amostra em duas energias diferentes. A partir da junção desses dados é possível, a partir de amostras-padrões, obter valores da densidade e número atômico efetivo de materiais desconhecidos. Porém, essa técnica é muito sensível em relação às flutuações de medidas e análises. Além disso, o pesquisador deve dominar o uso de algoritmos para a análise de dados.

Propusemos nesse trabalho um novo modelo que relaciona o tom de cinza obtido numa única imagem tomográfica ao valor de dZ_{ef}^m . Essa grandeza é que caracteriza, agora, quimicamente um material. O expoente m é obtido através do valor médio das amostras-padrões. Nesse modelo, é importante ressaltar, não há a necessidade de fazer duas tomografias nem de se utilizar programas complexos de análises de dados. Os resultados obtidos indicam uma alta correlação entre o tom de cinza e dZ_{ef}^m .

Foi proposto o uso de dois tipos de porta-amostras: um onde as amostras são tomografadas lado-a-lado e outro com elas sobrepostas. Utilizando o primeiro obtêm-se bons resultados quando há um número pequeno de amostras sendo tomografadas. Ele não funciona bem para um número grande de amostras, sendo os possíveis efeitos de múltiplos espalhamentos, os responsáveis pelo não funcionamento do modelo, uma vez que os softwares comerciais não os levam em conta na hora da reconstrução. Já o segundo é mais indicado quando há um número grande de amostras. Ao serem colocados um acima do outro, reduz-se este efeito de múltiplos espalhamentos, fazendo com que o modelo funcione. Mas para isso, é necessária a escolha de uma amostra para ser o padrão na hora de escolher os parâmetros de reconstrução. Esses parâmetros são aplicados aos demais materiais.

Os resultados para os dois conjuntos de amostras-padrões mostraram um alto coeficiente de determinação para todos os ensaios realizados. Usando o modelo, foi possível determinar o tom de cinza característico da amostra de carbonato de cálcio com excelente concordância entre o valor teórico do modelo e o valor experimental.

Ao se testar a possibilidade do modelo descrever o tom de cinza médio em função da fração de massa de materiais em misturas binárias, os resultados foram muito bons ao se calcular a fração de TiO_2 em três diferentes frações.

Os resultados foram muito bons também quando se utilizaram amostras heterogêneas como amostras padrões; rochas por exemplo. Foi possível explicar, via modelo, o comportamento de dois conjuntos de amostras: Amazonita e Gabro (interpoladas às amostras-padrões) e Arenito e Sodalita (extrapoladas).

Testes também foram feitos usando materiais como nylon, grafite, alumínio e carbonato de cálcio. Os resultados foram muito bons quando se utiliza os parâmetros de reconstruções adequados a cada amostra que se pretende analisar. Mostrou-se não ser possível, a partir de um único conjunto de parâmetros de reconstrução, explicar o comportamento de todos os materiais.

Outros ensaios foram realizados com materiais de interesse na petrografia. Descobriu-se que realizar medidas de amostras com estruturas cristalinas, o tom de cinza se difere em função da forma do material (em pó ou *in natura*). O modelo conseguiu excelentes resultados para as amostras em pó de halita, gipsita, goethita e hematita. Já para a forma *in natura* os resultados foram menos satisfatórios. Há a necessidade de explorar mais esse campo. Acredita-se ser possível inserir no modelo um fator de correção, capaz de fazê-lo determinar corretamente o tom de cinza de amostras *in natura* dessas amostras.

Os resultados, de maneira geral, demonstraram que o modelo proposto é sólido, robusto e permite caracterizar materiais através de imagens microtomográficas. Novos testes com materiais de composição química heterogênea e com uma distribuição espacial complexa devem ser feitos para testá-lo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ R. E., MACOVSKI A., Energy-selective reconstructions in X-ray computerized tomography, *Phys. Med. Biol.*, 21 (5), (1976), 733–744.

ALVES, H. et al. Methodology for attainment of density and effective atomic number through dual energy technique using microtomographic images. *Applied Radiation and Isotopes*, 89, (2014), 6–12.

APPOLONI, C. R., FERNANDES, C. P., RODRIGUES, C. R. O., (2007). X-ray microtomography study of a sandstone reservoir rock. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 580,629–632.

BEDINI, R et al. Microtomography evaluation of dental tissue wear surface induced by *in vitro* simulated chewing cycles on human and composite teeth. *Ann Ist Super Sanità*, (2012), Vol. 48, No. 1: 65-70.

GEET, M. V., SWENNEN, R., & WEVERS, M. Quantitative analysis of reservoir rocks by microfocus X-ray computerised tomography. *Sedimentary Geology*, v. 132, 25-36, 2000.

GERVAIS C., BOON J. J., MARONE F., FERREIRA E. S. B. Characterization of porosity in a 19th century painting ground by synchrotron radiation X-ray tomography. *Applied Physics A*, (2013), Volume 111, Issue 1, pp 31-38.

GLASSER O. *Physical Foundations of Radiology*, Harper, 1947.

Gomes-Junior F.G et al. Procedimentos para avaliação da estrutura de sementes de soja e milho por microtomografia computadorizada de raios X. *SIAGRO*, (2014), 621-624.

GULLBERG, G. T.; et al. An attenuated projector-backprojector for iterative SPECT reconstruction. *Phys. Med. Biol.*, v. 30, pp. 799-816, 1986.

HINE G. E. Secondary electrons emission and effective atomic number, *Nucleonics*, 10, (1952), 9–15.

JUSSIANI, E. I., AAPOLONI, C. R. Effective atomic number and density determination of rocks by X-ray microtomography. *Micron*, 70, (2015), 1–6.

KAK, A. & SLANEY, M. Principles of computerized tomographic imaging - IEEE Press. Electronic Copy (c) 1999.

KALENDER, W. A. Computed Tomography - Fundamentals, System Technology, Image Quality, Applications. 2^a ed., Publicis Coporate Publishing, Alemanha, 2005.

KAPLAN, I. Física nuclear. Editora Guanabara Dois S.A., 2^a ed., Rio de Janeiro, RJ, 633 p., 1978.

KOROTEEV, D., MUTINA, A., & SASOV, A. Using X-ray microCT for 3D mineral mapping. Micro-CT User Meeting, 2011. Disponível em: < http://bruker-microct.com/company/UM2011/abstract_08.pdf>. Acesso em: 14/06/2016.

LEIGHTON, R. B. Principles of Modern Physics. McGraw-Hill, 1959.

LEO, W. R. Technique for nuclear and particle physics experiments. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2^a ed., 378 p., 1994.

MANNINEN S., KOIKKALAINEN S. Determination of the effective atomic number using elastic and inelastic scattering of gamma-rays. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 35,(10), (1984), 965–968.

MARQUES, L. C. Imageamento e avaliação de fluidos em meios porosos por microtomografia de Raios X. Tese de doutorado – Universidade estadual de Londrina – Londrina, PR, 2012.

MEES, F., SWENNEN, R., GEET, M. V., JACOBS, P., (2003). Applications of X-Ray Computed Tomography in Geosciences. Geological Society, Special Publications, London, pp. 1–6.

MELO, P. R. C., CARVALHO, R. S., PINTO, C. D. Halita. Centro de tecnologia mineral (2005). Disponível em: < http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/1114/25._HALITA_Revisado.pdf?sequence=1 > Acesso em:14/06/2016.

MOREIRA, A. C. Caracterização da microestrutura de materiais porosos por microtomografia de raios X e transmissão de raios gama. Dissertação (mestrado em física). 120 páginas. Universidade Estadual de Londrina, 2006.

MOREIRA, A. C., APPOLONI, C. R., ROCHA, W. R. D., OLIVEIRA, L. F., FERNANDES, C. P., LOPES, R. T., (2010). Determination of the porosity and pore size distribution of SiC ceramic foams by nuclear methodologies. Adv. Appl. Ceram. 109, 416–420.

MURTY R.C. Effective atomic numbers of heterogeneous materials, Nature, 207, (1965), 398.

NADEEV, A., MIKHAILOV, D., CHUVILIN, E., KOROTEEV, D., SHAKO, V. Visualization of phases inside porous medium with X-ray microCT. Micro-CT User Meeting, 2012. Disponível em:< <http://bruker-microct.com/company/UM2012/16.pdf>>. Acesso em: 14/06/2016.

NAGATA, R., APPOLONI, C. R., MARQUES, L. C., FERNANDES, J. S., (2011). Influence of spatial resolution on SiC industrial foam's structural parameters obtained by X-ray microtomography. AIP Conf. Proc. 1351, 298–301.

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. Química Nova, 36, (2013), 124-130.

OLIVEIRA, L. F. Tomografia Computadorizada Tridimensional por Transmissão de Raios X na Análise e Caracterização de Objetos Volumétricos. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE - Rio de Janeiro, RJ, 2002.

PUUMALAINEN P., OLKKONEN H., SIKANEN P. Assesment of fat content of liver by photon scattering technique. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.*, 28, (1977), 785–787.

REIS, P. J. et al. Analysis of a Egg of *Aedes Aegypti* by X-ray Microtomography. *Resumos da XXXVI Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil*, (2013). Disponível em: < <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/rtnb/xxxvi/sys/resumos/R0034-2.pdf>>. Acesso em: 14/06/2016.

REMEYSEN, K., & SWENNEN, R. Application of microfocus computed tomography in carbonate reservoir characterization: Possibilities and limitations. *Marine and Petroleum Geology* 25 (2008) 486–499.

SCHATZLER H. P. Basic aspects on the use of elastic and inelastic scattered gamma-radiation for the determination of binary-systems with effective atomic numbers of less than 10. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 2 (30) (1978) 115.

SPIERS R.C., Effective atomic numbers of heterogeneous materials, *Nature* 207 (1946) 398.

STOCK S. R. et al. Sulfate attack of portland cement studied by X-ray microtomography (micro-CT). *JCPDS-International Centre for Diffraction Data* (2002), *Advances in X-ray Analysis*, Volume 45.

TSAI C. M., CHO Z. H. Physics of contrast mechanism and averaging effect of linear attenuation coefficients in a computerized transverse axial tomography (ctat) transmission scanner, *Phys. Med. Biol.* 21 (4) (1976) 544.

TSUCHIYAMA, A et al. Analytical dual-energy microtomography: A new method for obtaining three-dimensional mineral phase images and its application to Hayabusa samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 116, (2013), 5–16.

YING Z., NAIDU, R., CRAWFORD, C. R. Dual energy computed tomography for explosive detection. *Journal of X-Ray Science and Technology*, 14, (2006), 235–256.