

UFPE

TESE DE MESTRADO
PRONUCLEAR

ANÁLISE DE AL E CU EM LIGAS METÁLICAS POR MEIO DE
ATIVACÃO COM NEUTRONS DE UMA FONTE DE $^{241}\text{Am-Be}$

JERSON DE CARVALHO

ANÁLISE DE Al E Cu EM LIGAS METÁLICAS POR MEIO DE ATIVAÇÃO COM NEUTRONS DE UMA FONTE DE $^{241}\text{Am-Be}$

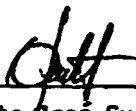
JERSON DE CARVALHO

Tese apresentada ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia Nuclear.

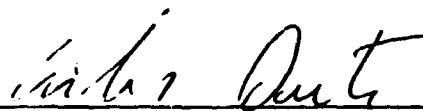
Professor Orientador : Dr. Carlos Costa Dantas - Professor Titular do Departamento de Energia Nuclear e Diretor do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Pernambuco.

Recife, Setembro de 1980.

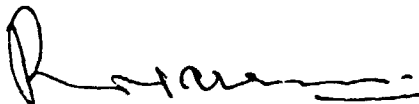
Dissertação apresentada ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, fazendo parte da banca examinadora os seguintes Professores:



Prof. Clemente José Gusmão Carneiro da Silva-Doutor
Departamento de Energia Nuclear, UFPE



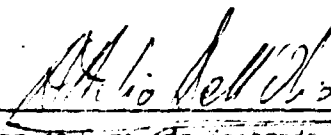
Prof. Carlos Costa Dantas - Doutor
Centro de Tecnologia - UFPE



Prof. Rajendra Narain, MSc
Departamento de Energia Nuclear - UFPE

Visto e permitida a impressão.

Recife, outubro de 1980



Coordenador do Curso de Mestrado em Ciências e Tecnologia Nuclear do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Costas Dantas, pela orientação segura e objetiva.

Ao Departamento de Energia Nuclear, pela oportunidade da realização deste trabalho.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear, pela bolsa de estudo recebida.

RESUMO

Alumínio e Cobre foram determinados em ligas de alumínio por meio de ativação com neutrons de uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$ de fluência $9,8 \times 10^6$ n/s.

As atividades induzidas pelas reações $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ e $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$, foram medidas com um detetor de NaI(Tl) acoplado a um sistema monocanal. Para se obter amostras e padrões de composições suficientemente próximas, o material a ser irradiado foi pulverizado. Devido a baixa fluência de neutrons, foi necessário se trabalhar com amostras de até 50g. Uma série de irradiações preliminares foram realizadas para se garantir geometria de irradiação e de contagem, reproduzíveis. Os resultados obtidos foram comparados com resultados obtidos por método químico, para se ter uma idéia da exatidão do método. Considerando que os resultados obtidos pelo método químico eram exatos, obteve-se um erro relativo máximo de 3,6%. O método apresentou também uma boa reproducibilidade.

O tempo gasto para uma análise de alumínio foi de 18min e de 2h e 40min para uma análise de cobre.

Foram analisadas 4 amostras diferentes. A média de 5 determinações para uma delas foi: 88,0% para Al e 10,0% para Cu. Os desvios padrões e coeficientes de variação, foram respectivamente, 0,8 e 1,0% para o Al e 0,2 e 2,0% para o Cu.

ABSTRACT

Aluminium and copper have been determined in aluminium alloys by the method of activation with neutrons from an ^{241}Am -Be source of intensity $9,8 \times 10^6$ n/s.

The activity induced due to reactions $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ and $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ have been measured with a NaI(Tl) detector coupled to a single channel system. In order to obtain the samples and standards of about the same composition, the material to be irradiated was powdered. In view of low intensity of neutron source it was necessary to use samples of up to 50g. A series of preliminary irradiations were carried out to ensure that the geometry for the irradiation and for the counting are reproducible. The results have been compared with those obtained by chemical methods. Assuming that the results obtained by chemical method is exact, a maximum relative error of 3,6% is obtained by this method. The method has a good reproducibility.

The time needed for analysis of aluminium and copper are 18min and 2hours 40 minutes respectively.

Four different samples were analysed. The average of five measurements for one of the samples was: 88.0% for aluminium and 10.0% for copper. The standard deviation and coefficient of variation were 0,8 and 1.0% for aluminium and 0,2 and 2.0% for copper.

Í N D I C E

CAPÍTULOS	Página
I. INTRODUÇÃO	1
1.1 - Síntese Bibliográfica	2
1.1.1 - Alumínio	2
1.1.1.1 - Análise Química	3
1.1.1.2 - Análise por Ativação	3
1.1.2 - Cobre	4
1.1.2.1 - Análise Química	4
1.1.2.2 - Análise por Ativação	5
II. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS	7
2.1 - Métodos de Análises por Ativação	8
2.1.1 - Método Absoluto	8
2.1.2 - Método de Comparação	9

	Página
III. PARTE EXPERIMENTAL	11
3.1 - <u>Equipamento</u>	11
3.2. - <u>Material Utilizado para a Análise</u>	11
3.3 - <u>Condições de Irradiação</u>	11
3.3.1 - <u>Descrição da Fonte</u>	11
3.3.2 - <u>Posição de Irradiação</u>	12
3.4 - <u>Metodologia</u>	15
3.4.1 - <u>Preparação dos Padrões</u>	15
3.4.2 - <u>Preparação das Amostras</u>	17
3.4.3 - <u>Ativação</u>	17
3.4.4 - <u>Medidas das Atividades</u>	17
3.5 - <u>Fontes de Erros do Método</u>	19
3.5.1 - <u>Erros Devidos a Diferentes Fluxos na Amostra e no Padrão</u>	19
3.5.2 - <u>Atenuação Gama</u>	19
3.5.3 - <u>Autobloqueio</u>	20
3.5.4 - <u>Interferências</u>	22
3.5.5 - <u>Cápsulas de Irradiação</u>	24
3.5.5.1 - <u>Espessuras das Cápsulas de Irradiação.</u>	24
3.5.5.2 - <u>Atividade Induzida na Cápsula de Irradiação</u>	26
IV. CONCEITOS ESTATÍSTICOS	28
4.1 - <u>Média</u>	28
4.2 - <u>Desvio Padrão</u>	28
4.3 - <u>Variância</u>	29
4.4 - <u>Desvio Padrão Relativo ou Coeficiente de Variação</u>	29

	Página
4.5 - Erro Relativo	29
4.6 - Limites de Confiança	30
4.7 - Critério de Chauvenet	30
4.8 - Tratamento Estatístico dos Dados	31
V. - RESULTADOS	35
VI. - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	39
6.1 - Discussões	39
6.1.1 - Exatidão do Método	39
6.1.2 - Precisão do Método	40
6.1.3 - Vantagens e Desvantagens	40
6.2 - Conclusões	41

ÍNDICE DE TABELAS

TABELAS	Página
3.1 - Dados Nucleares	18
3.2 - Valores Médios das Contagens da Radiação que atravessa a Cápsula antes da Correção	25
3.3 - Valores Médios das Contagens da Radiação que atravessa a Cápsula depois da Correção	26
4.1 - Contagem de Al em 5min	32
4.2 - Valores obtidos na Determinação de Al em Ligas Al-Cu	33
4.3 - Valores obtidos na Determinação de Cu em Ligas Al-Cu	34
5.1 - Determinação de Al em Liga Al-Cu	36
5.2 - Determinação de Cu em Liga Al-Cu	36
5.3 - Análise de Al, Comparação entre o Método Químico e por Ativação	37
5.4 - Análise de Cu, Comparação entre o Método Químico e por Ativação	37

5.5 - Valores das Atividades Específicas e dos Limites
de detecção do Al e do Cu 38

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURAS	Página
3.1 - Posição de Irradiação	13
3.2 - Espectro de Neutrons de uma Fonte de $^{241}\text{Am-Be}$, retirado de 29	14
3.3 - Variação do Fluxo de Neutrons com a Distância' Horizontal da Fonte	16
3.4 - Variação da Atividade Específica do Al e do Cu com a Concentração	21
3.5 - Curva de Decaimento da Atividade Induzida na Cápsula de Irradiação.	27

INTRODUÇÃO

O alumínio é um metal largamente empregado em indústrias: químicas, elétricas, construção civil, nucleares etc. Cada uma dessas indústrias requer um determinado tipo de alumínio. A característica de cada tipo é dada em função da quantidade de determinados elementos nele presente. Por exemplo Fe, Si e Cu aumenta sua dureza e Ti, V, Cr e Mn provocam mudanças em sua condutividade elétrica (31).

Na fabricação de alumínio o produto final é obtido de acordo com especificações determinadas por sua destinação. Por isso é necessário adicionar, durante o processo, o elemento ou elementos, que vão dar a característica desejada. Esses elementos são adicionados em forma de liga.

A análise do produto final pode ser feita simultaneamente para diversos elementos, por meio de espectrometria de emissão, usando-se padrões que possuam as mesmas características do produto que se quer obter. Já as ligas que são adicionadas durante o processo, nem sempre são analisadas. Isso por que para utilizar o método acima citado necessita-se de um padrão para cada tipo de liga. Como esses padrões são importados, vai introduzir um acréscimo no custo da pro

dução. E como se sabe a determinação desses elementos em ligas de alumínio por métodos químicos por via úmida consome bastante tempo.

O objetivo deste trabalho é estudar um método instrumental para determinar alumínio e cobre em ligas de alumínio, que seja simples, rápido e de boa precisão. O método proposto é o de ativação com neutrons de uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$. Para detecção das atividades será usado um sistema monocanal a coplado a um detetor de NaI(Tl) . Como a fonte a ser utilizada é uma fonte de baixa fluência de neutrons $9,8 \times 10^6$ neutrons/seg., vai ser preciso se trabalhar com amostras de massas grandes. Isso vai introduzir uma série de erros na medida que devem ser estudados e controlados. Entre esses erros os dois mais característicos são os erros devido a autoblindagem do fluxo e a atenuação de raios gama. Ainda para compensar a baixa atividade induzida nas amostras será necessário utilizar a técnica de contagem integral, visando obter uma melhor estatística de contagem.

1.1 - Síntese Bibliográfica

1.1.1 - Alumínio

Depois do oxigênio e do silício o alumínio é o elemento mais abundante da crosta terrestre (14.23.27). Não é encontrado livre na natureza. Seus compostos são numerosos e se encontram largamente distribuídos. Sua principal fonte é a bauxita. É um metal de grande utilidade. É empregado em indústrias: químicas, elétricas, de construção civil, nucleares; na fabricação de tintas, tubulações de caldeiras, utensílios domésticos, aeronaves etc. Em face dos programas de economia de energia, por ser um metal leve, é o alumínio, um forte candidato a substituir outros metais mais pesados, daí sua utilização tende a crescer cada vez mais.

1.1.1.1 - Análise Química

O alumínio é um dos elementos mais difíceis de serem determinados quimicamente. Sua determinação, geralmente é feita por gravimetria (14,23,27). Esse método dá bons resultados, quando se toma os devidos cuidados, para eliminar as interferências e fontes de erros. Quando os cuidados devidos não são observados, pode-se cometer grandes erros. As principais fontes de erros desse método são:

- coprecipitação de um grande número de elementos , juntamente com o alumínio.
- Absorção de elementos existentes na solução, pelo precipitado, uma vez que esse é floculoso e bastante volumoso.
- Absorção de água, após a calcinação, pelo Al_2O_3 ' que é altamente higroscópico. (20)

Como se pode ver, todas essas fontes de erros devem ser bem controladas para se obter bons resultados.

No controle de processo de fabricação de alumínio , usa-se as vezes a volumetria (27). A absorção atômica também é usada na determinação de alumínio (8). Esse método contudo só dá bons resultados em baixas concentrações de alumínio.

Tantos os métodos gravimétricos como os métodos volumétricos, são bastante trabalhosos e requer uma série de cuidados para evitar erros grosseiros.

1.1.1.2 - Análise por Ativação

O alumínio é um dos elementos que tem se prestado muito a análise por ativação com neutron. Vários pesquisadores já o determinaram tanto com neutrons térmicos, produzindo o isótopo ^{28}Al de meia vida 2,24 min., através da reação $^{27}Al(n,\gamma)^{28}Al$, como com neutrons rápidos, produzindo o isótopo ^{27}Mg .

de meia vida 9,45 min. através da reação $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$; usando neutrons produzidos num reator (12) ou por fontes isotópicas (1,2,5,11,16,22) ou mesmo por geradores de neutrons (24).

Alaerts et. al. (1.2) fizeram determinações simultâneas de alumínio e silício em liga alumínio-silício (1) e em ferro-silicato de alumínio (2), utilizando uma fonte de $^{227}\text{Ac-Be}$, obtendo bons resultados. Determinações simultâneas de alumínio e silício em rochas e minerais, também foram feitas por Gurna et al. (16), utilizando neutrons de uma fonte de Pu-Be. Borsuru et al. (5) determinaram alumínio em minerais utilizando uma fonte de ^{252}Cf . Kuusi (22) utilizou uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$ na determinação de alumínio, silício e cromo, em controle de processo na indústria.

Pelo fato de ser a fluência de neutrons das fontes isotópicas relativamente baixa comparada com um reator, e a seção de choque do alumínio também relativamente pequena, as massas das amostras utilizadas nessas experiências foram na ordem de gramas (1,2,5,16) e até Kg (5).

1.1.2 - Cobre

O cobre é um metal encontrado na natureza tanto em estado livre como em combinação com outros elementos, formando vários compostos (14,23,27). Sua principal fonte é a pirita de cobre. Depois do ferro, é o cobre o metal mais útil de que dispomos. Ele é empregado em indústrias: elétricas, utensílios domésticos, fornalhas das caldeiras das locomotivas etc., além de ser um constituinte de muitas ligas (14,23,27). É também adicionado na fabricação de alumínio para aumentar sua dureza (31).

1.1.2.1 - Análise Química

O cobre, tanto pode ser determinado por métodos gravimétricos como por métodos volumétricos (14,27). São também

usados métodos colorimétrico (14,27), polarográfico (14), potenciométrico (14) e absorção atômica (8), sendo o método eletrolítico o mais largamente utilizado (27). A determinação de cobre em ligas de Alumínio é feita pelo método do iodeto e pelo método fotométrico, entre outros (27).

1.1.2.2 - Análise por Ativação

A análise por ativação de cobre, normalmente se baseia no isótopo ^{63}Cu de seção de choque 4,5barn produzindo o isótopo ^{64}Cu de meia vida 12,74h através da reação $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ (4,4,17,26). A determinação de cobre em minérios e em ligas por meio de ativação, é menos frequente que a do alumínio. O ^{63}Cu apesar de ter uma seção de choque bem mais elevada que a do alumínio $^{63}\text{Cu}(4,5b)$. Sua determinação não é seletiva uma vez que sua identificação é feita através do gama de aniquilação de 0,511MeV. E como se sabe, esse gama é também produzido por qualquer radionuclídeo que emita gama de energia igual ou superior a 1.02MeV. O ^{65}Cu apesar de ter também uma seção de choque mais elevada que a do alumínio (2,2b) o limite de detecção para esse nuclídeo é muito elevado, devido a baixa abundância de gamas.

A determinação de pequenas quantidade de cobre em material biológico por Desai et al. (9) e Hardar et al.(17) e em rochas por Akborov et al. (4) foram feitas usando fluxos de neutrons produzidos por reatores e empregando separação radioquímica Rao e Sudhakar (26) determinaram o Cu e La em La_2CuO_4 utilizando uma fonte de neutrons de $^{241}\text{Am-Be}$ empregando o método de adição de padrões. Gilmore (15) determinou cobre em ligas antigas usando um fluxo de neutrons eptérmico e Krivan (21) também determinou cobre com bons resultados, por meio de ativação com protons de energia entre 11 e 15MeV. O ^{63}Cu quando bombardeado com protons produz o zinco através da reação $^{63}\text{Cu}(p,n)^{63}\text{Zn}$. A vantagem desse método é que além do zinco ter meia vida bastante favorável $T_{1/2}=38,4\text{min.}$, a produção de gamas é bem maior que a produção de gama de aniquilação do ^{64}Cu e a produção de gamas do ^{66}Cu . Uma fonte produto-

ra de protons, no entanto, é bem mais difícil de se obter que uma fonte produtora de neutrons, o que torna o método pouco usado.

II. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS

A análise por ativação com neutrons é um método de análise já bastante difundido. As fontes de neutrons mais usuais são: reatores cujo fluxo varia de $10^{11} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $10^{15} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, fontes isotópicas cuja fluência é no máximo 10^9 n/s e geradores de neutrons de 14 MeV, cujo fluxo máximo é de $10^{11} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (30).

A análise por ativação se baseia na determinação da massa de um elemento através da medida da atividade induzida no mesmo, por meio de ativação com neutrons, fótons ou partículas carregadas, sendo a ativação com neutrons a mais comum.

A atividade induzida numa amostra é dada por meio de equação.

$$A = \frac{mNoH\sigma\phi (1-e^{-\lambda t})}{M} \quad 2.1$$

onde: A = atividade induzida (desintegrações/seg)
 m = massa do elemento na amostra (g)
 No = número de avogadro (átomos/at-grama)
 H = abundância isotópica (Z)
 σ = seção de choque (cm^{-2})
 ϕ = fluxo de neutrons ($\text{ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
 M = peso atômico expresso em gramas
 t = tempo de ativação (s)
 λ = constante de decaimento (s^{-1})

2.1. - Métodos de Análises por Ativação

2.1.1 - Método Absoluto

A determinação de um elemento pelo método absoluto requer o conhecimento da atividade absoluta do mesmo. Para isso é necessário se conhecer, além da seção de choque e do fluxo de neutrons, uma série de fatores tais como:

- tipo de energia da radiação
- tipo de detetor empregado
- geometria da contagem
- eficiência do detetor para energia da radiação medida etc.

Na espectrometria gama, a atividade absoluta é dada pela fórmula

$$A = \frac{R}{\frac{\epsilon \cdot p}{1+\alpha}} \quad 2.2$$

onde: R = taxa de contagem
 ϵ = fator de eficiência
 p = abundância de gama (X)
 α = fator de conversão interna

Se após a ativação espera-se um tempo t_1 para se iniciar a contagem, a atividade absoluta vai ser dada por:

$$A = \frac{R}{(\epsilon p / 1 + \alpha) e^{-\lambda t_1}} \quad 2.3$$

onde $e^{-\lambda t_1}$ é o fator de decaimento e t_1 é o intervalo de tempo que vai do final da irradiação até o início da contagem.

A dificuldade que se tem, geralmente, de conhecer com precisão todos os fatores anteriormente citados, faz com que esse método seja pouco utilizado. Esse método, contudo tem encontrado utilização crescente, mais recentemente, principalmente devido a maior precisão dos dados nucleares.

2.1.2 - Método de Comparação

O método de análise por ativação por comparação é o mais utilizado pela maioria dos pesquisadores, devido a sua simplicidade e independência dos fatores acima relacionados. Esse método requer unicamente irradiar uma amostra e um padrão de massas conhecidas, num mesmo fluxo de neutrons. Quando não é possível irradiar a amostra e o padrão num mesmo fluxo, faz-se a correção, usando um monitor de fluxo. A amostra e o padrão devem ser medidos com o mesmo detetor, nas mesmas condições.

O tempo de irradiação, espera (resfriamento) e contagem, de preferência, deve ser o mesmo tanto para a amostra como para o padrão. Quando isso não é possível faz-se a correção das atividades.

No método de comparação não é necessário se conhecer a atividade absoluta mas simplesmente a taxa de contagem.

De acordo com a equação 2.3 a taxa de contagem R será dada por:

$$R = \frac{\epsilon P A}{1 + \alpha} e^{-\lambda t_1} \quad 2.4$$

Substituindo A da equação 2.1 tem-se:

$$R = \frac{\epsilon P}{1 + \alpha} \frac{m N_0 H \sigma}{M} \phi (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t_1} \quad 2.5$$

No caso de se irradiar uma amostra e um padrão observando-se as condições acima citadas, tem-se:

taxa de contagem da amostra.

$$R_a = \frac{m_a N_0 H \sigma}{M} \phi \frac{P}{1 + \alpha} (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t_1} \quad 2.6$$

taxa de contagem do padrão

$$R_p = \frac{m_p N_0 H \sigma}{M} \phi \frac{P}{1 + \alpha} (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t_1} \quad 2.7$$

onde:

R_a = taxa de contagem da amostra
 R_p = taxa de contagem do padrão
 m_a = massa do elemento na amostra
 m_p = massa do elemento no padrão

Dividindo a equação 2.6 por 2.7 tem-se:

$$\frac{R_a}{R_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad 2.8$$

visto que os demais valores são os mesmos para amostra e padrão.

Se a massa da amostra e do padrão forem iguais, os resultados podem ser dados em termo de concentrações, pela fórmula

$$C_a = \frac{R_a}{R_p} C_p \quad 2.9$$

onde:

C_a = concentração do elemento na amostra
 C_p = concentração do elemento no padrão

O método de comparação apesar de ser o mais utilizado devido a sua simplicidade, está sujeito a uma série de limitações que quando não observadas podem se constituir em fontes de erros da medida. Contudo, se essas condições são observadas, é um método simples, rápido e de boa precisão.

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Equipamento

- Fonte de neutrons de $^{241}\text{Am-Be}$ de 4Ci, fluência - $9,8 \times 10^6$ n/s e meia vida 433 anos.
- Sistema monocanal acoplado a um detetor de NaI(Tl)

3.2 - Material Utilizado para a Análise

- Liga de Al-Cu
- Alumínio com 99,5% de pureza para preparação dos padrões.
- Cobre com 99,5% de pureza para preparação dos padrões.
- Cápsulas de PVC para colocar o material a ser irradiado.

3.3 - Condições de Irradiação

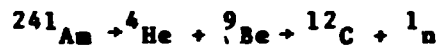
3.3.1 - Descrição da Fonte

A produção de neutrons é proveniente de duas fontes'

de $^{241}\text{Am-Be}$ de 2Ci e fluência $4,9 \times 10^6$ n/s cada, medindo cada uma 3,8cm de comprimento e 2cm de diâmetro, encerradas separadamente, em um invólucro de PVC de 7cm de comprimento e 2,9cm de diâmetro.

Esse conjunto é colocado dentro de um tubo de PVC de 70cm de comprimento e 4cm de diâmetro, no centro de um tanque cilíndrico de metal, de 85cm de altura e 60cm de diâmetro, tendo água como meio moderador. A fig. 3.1 mostra a fonte dentro do tanque.

Os neutrons são produzidos através da reação



A maioria dos neutrons são emitidos com energia entre 3 e 5 Mev, conforme mostra a fig. 3.2 representativa do espectro de neutrons de uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$. Como as reações se processam com neutrons térmicos, esses são moderados através da água.

3.3.2 - Posição de Irradiação

A posição de irradiação foi fixada através de um tubo de PVC, ajustando-o a posição de maior fluxo. O tubo, além de fixar a posição e servir de suporte para a amostra, evita o contato direto da amostra com a água. Neste trabalho, foram irradiadas massas de 20,00g e de 50,00g. Testes preliminares indicaram que quando eram irradiadas massas de 50,00g a geometria de irradiação dentro do tubo não era boa. Foi então necessário fixar uma posição fora do tubo, diretamente dentro da água para se obter melhor geometria de irradiação, para essas amostras. Nesse caso a posição de irradiação foi fixada por meio de duas hastes de alumínio, presa a uma prancha de acrílico que serviu de assento para a colocação da amostra. A amostra foi presa ao assento por meio de uma bráçadeira, de modo que esta ficasse fixa. Uma tábua colocada

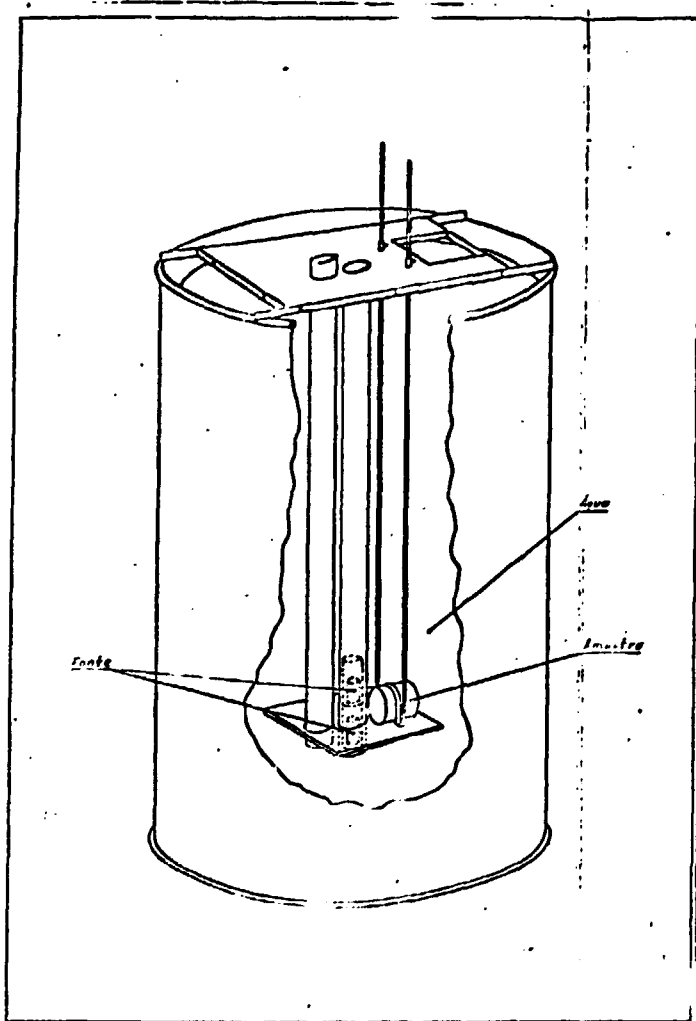


Fig. 3.1

POSIÇÃO DE IRRADIAÇÃO

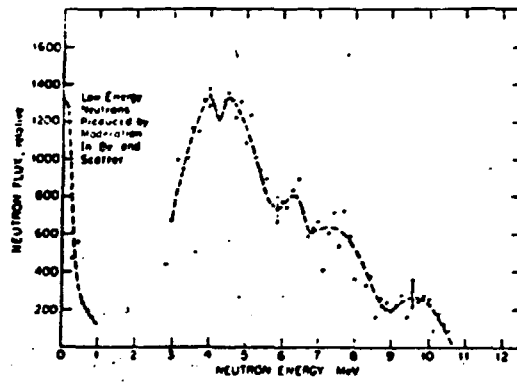


Fig. 3.2

ESPECTRO DE NEUTRONS DE UMA FONTE DE
 $^{241}\text{Am-Be}$ (RETIRADO DE 29)

na parte superior do tanque, serviu de sustentação às hastes, permitindo apenas o movimento vertical das mesmas. Para evitar o deslocamento da prancha na descida e na subida, fez-se um furo circular na mesma, de modo que ela pudesse subir e descer entrelaçada ao tubo que continha a fonte, mantendo-se assim fixa, a posição de irradiação. A fig. 3.1 mostra a posição de irradiação dentro e fora do tubo.

Para se determinar a posição de maior fluxo térmico, fez-se uma série de medidas, usando-se um pequeno bastão de ^{51}V . O ^{51}V tem seção de choque 4,88barn e na presença de neutrons térmicos produz ^{52}V de meia vida 3,75min através da reação $^{51}\text{V}(n,\gamma)^{52}\text{V}$. Se fez sucessivas medidas, deslocando-se o bastão na vertical e depois na horizontal até encontrar a posição em que esse adquiria a maior atividade, determinando desse modo a posição de maior fluxo térmico. A fig. 3.3 mostra a variação de fluxo com a distância horizontal da fonte, sendo fixa a posição vertical.

3.4. - Metodologia

3.4.1 - Preparação dos Padrões

Foram preparados padrões de concentrações 89,6% de alumínio e 9,9% de cobre, utilizando cobre de pureza 99,5% e granulometria muito fina, adquirido na Merck, e alumínio de pureza 99,5% sob forma de tarugos, cedido pela Indústria de Alumínio S/A - ASA. O alumínio foi pulverizado a uma granulometria menor que 120 mesh (0,125mm) para se obter uma boa homogenização do material. A utilização de padrões, sob a forma de pó, também se fez necessário para se preparar padrões de concentrações diferentes. A mistura dos padrões foi feita dentro da própria cápsula de irradiação para evitar perdas do material, principalmente de cobre que é muito aderente. Para facilitar a homogenização, misturou-se inicialmente quantidades iguais de Al e Cu e em seguida se fez a adição gradativa do alumínio restante, previamente pesado, fazendo-se a homogenização da mistura a cada quantidade adicionada.

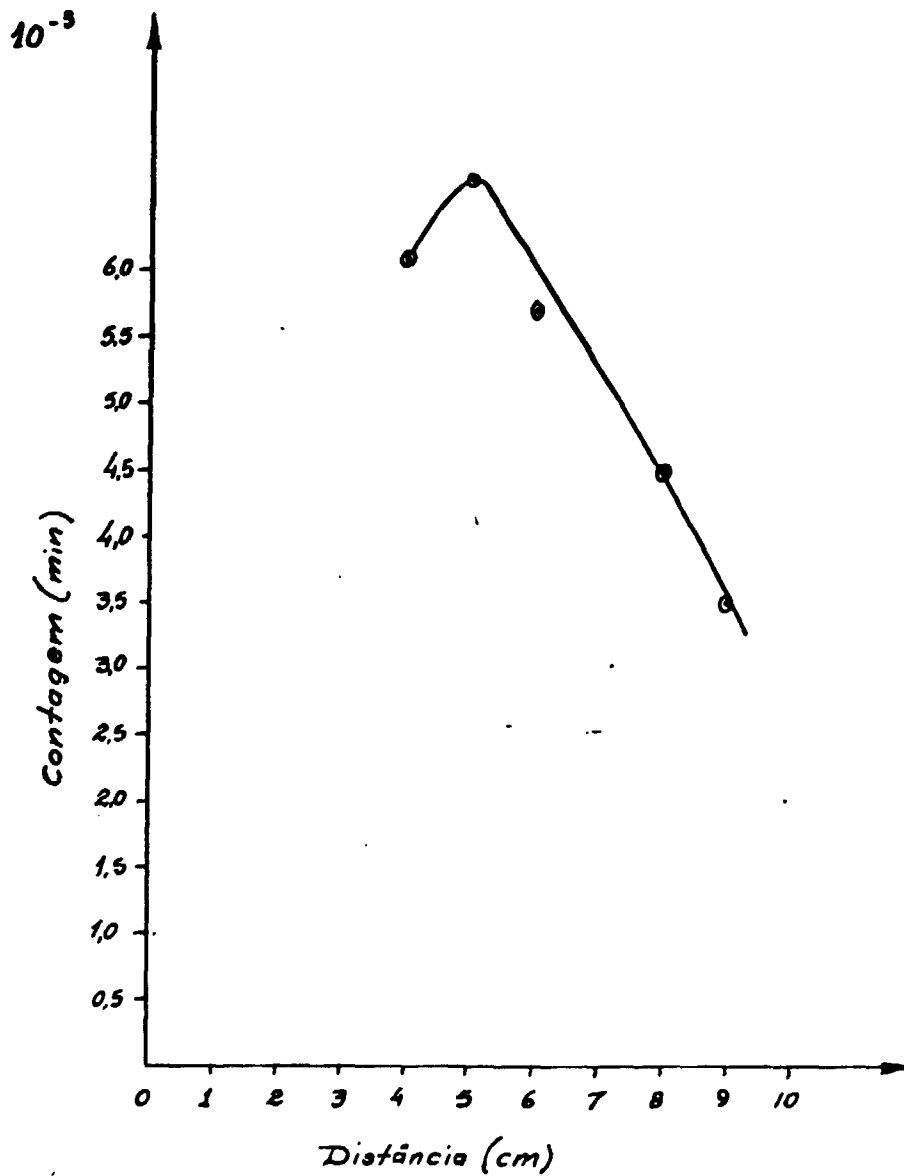


Fig. 3.3

VARIAÇÃO DO FLUXO DE NEUTRONS COM A DISTÂNCIA
HORIZONTAL DA FONTE

3.4.2 - Preparação das Amostras

As amostras de Al-Cu foram cedidas pela Indústria de Alumínio S/A - ASA, também em forma de tarugos. Do mesmo modo que o alumínio puro, as amostras foram pulverizadas a uma granulometria de 120mesh.

3.4.3 - Ativação

O padrão e a amostra foram irradiados um após o outro. Durante o tempo t esperou-se um tempo t_1 e se fez a contagem durante um tempo t_2 . As posições de irradiação foram mantidas fixas. A escolha dos intervalos de tempo t , t_1 e t_2 foi feita de acordo com a meia vida do nuclídeo que se queria determinar. Na determinação do alumínio, o tempo de ativação foi de 1min., o tempo de espera 1min e o tempo de contagem 5min. Na determinação de cobre o tempo de ativação foi de 60min, o tempo de espera 65min e o tempo de contagem de 30min.

3.4.4 - Medidas das Atividades

A determinação do alumínio foi feito através do gama de energia 1,78MeV emitido pelo nuclídeo ^{28}Al , de meia vida 2,24min, produzido pela reação $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$. O cobre foi determinado através do gama de 0,511MeV proveniente da aniquilação de β^+ emitido pelo ^{64}Cu . O ^{64}Cu que é produzido através da reação $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ e decai por β^- , β^+ e captura eletrônica com uma meia vida de 12,74h.

Como tanto o alumínio como o cobre foram medidos através de gamas produzidos direta ou indiretamente, o método de medida utilizada foi a de espectrometria gama.

A medida de atividade de um radionuclídeo por meio desse método é feita normalmente, através da medida do seu fotopico. Devido a baixa atividade induzida tanto no alumínio -

nio como no cobre, foi mais conveniente fazer-se a contagem integral de todo o espectro para se obter uma melhor estatística de contagem.

O detector usado foi o NaI(Tl) sendo que a amostra foi colocada diretamente em cima do mesmo.

Foram consideradas todas as reações mais importantes, que poderiam ser induzidas na amostra e produzir atividades significativas, as quais poderiam interferir na medida.

Essas reações com as respectivas energias dos gamas e meias vidas estão testadas na tabela 3.1.

TABELA 3.1

DADOS NUCLEARES

Reação	Abundância isotópica	Seção de choque (mb) (1)	Meia vida (1)	Energia KeV (13)
$^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$	100	231	2,24 min	1778,80
$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	100	4,3	9,45 min	843,73 1014,44
$^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	100	0,65	15,02 h	1368,55 2754,10
$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$	69,09	4400	12,74 h	511,00
$^{65}\text{Cu}(n,\gamma)^{66}\text{Cu}$	30,91	2170	5,10 min	1039,20
$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$	100	13300	2,582h	846,60 1811,20;2112,60

3.5 - Fontes de Erros do Método

3.5.1 - Erros Devidos a Diferentes Fluxos na Amostra e no Padrão

Esse é um tipo de erro que pode ocorrer com frequência, quando a ativação é feita em reatores. Quando se trabalha com fontes isotópicas, esse tipo de erro pode ser facilmente eliminado, bastando para isso irradiar a amostra e o padrão a uma mesma distância da fonte, uma vez que o fluxo de neutrons emitido pela fonte é constante no intervalo de tempo observado.

Neste trabalho essa fonte de erro foi eliminada irradiando-se a amostra e o padrão um após o outro numa mesma posição fixa.

3.5.2 - Atenuação Gama

Quando a massa que está sendo contada é relativamente grande, parte dos raios gamas emitidos por ela, são retidos dentro da própria amostra, não alcançando o detetor. Esse efeito é denominado atenuação gama. Quando se conta massas iguais, de amostra e padrão com concentrações próximas umas das outras, esse efeito não vai influenciar na medida, mas se a amostra e o padrão tiverem massas diferentes ou mesmo massas iguais e concentrações diferentes, a atenuação gama pode se constituir numa fonte de erro significativa. A influência da concentração na atenuação gama é devido ao fato de ser a interação dos raios gama com a matéria, função do número atômico do material e da energia da radiação.

Devido a baixa fluência de neutrons, foi necessário utilizar neste trabalho massas de até 50g. Para eliminar esse tipo de erro, irradiou-se sempre massas iguais de amostra e de padrões com concentrações as mais semelhantes possíveis.

3.5.3 - Autoblindagem

O fluxo de neutrons ao atravessar uma amostra pode sofrer uma redução, não ativando-a uniformemente. Isso porque parte dos neutrons podem ser removidos do fluxo por absorção ou por espalhamento dentro da própria amostra. Esse efeito é denominado autoblindagem.

O efeito da autoblindagem aumenta com a massa e é bastante acentuado em materiais que possuem alta seção de choque de absorção. A autoblindagem pode se constituir numa fonte de erro bastante grande quando a amostra e o padrão possuem composições significativamente diferentes. Quando se trabalha com massas iguais de amostra e padrão, com composição suficientemente próximos, esse efeito torna-se desprezível.

Neste trabalho, como foi citado anteriormente, foram irradiadas massas iguais de amostras e de padrões de composições suficientemente próximas, a fim de que o erro devido a esse efeito fosse menor que o erro estatístico da medida.

O estudo da influência da autoblindagem e da atenuação gama na determinação de alumínio e de cobre, neste trabalho, foi feito, irradiando-se uma série de padrões previamente preparados, de massas iguais e variando-se as concentrações de alumínio e de cobre. Os resultados obtidos foram colocados em um gráfico, atividade específica versus concentração fig. 3.4

Observando os gráficos, nota-se que a atividade específica do alumínio variou pouco dentro da faixa de concentração estudada (80 a 100%), enquanto a atividade específica do cobre em comparação com a do alumínio, variou bastante com a concentração correspondente (0 a 20%). Era de se esperar que a atividade específica tanto do cobre como do alumínio diminuíssem com o aumento de concentração de cobre. Isto porque o aumento de concentração de cobre causa, conseqüentemente, o aumento da seção de choque médio e um aumento da densidade média do material. Esses dois fatores atuam no sentido de aumen

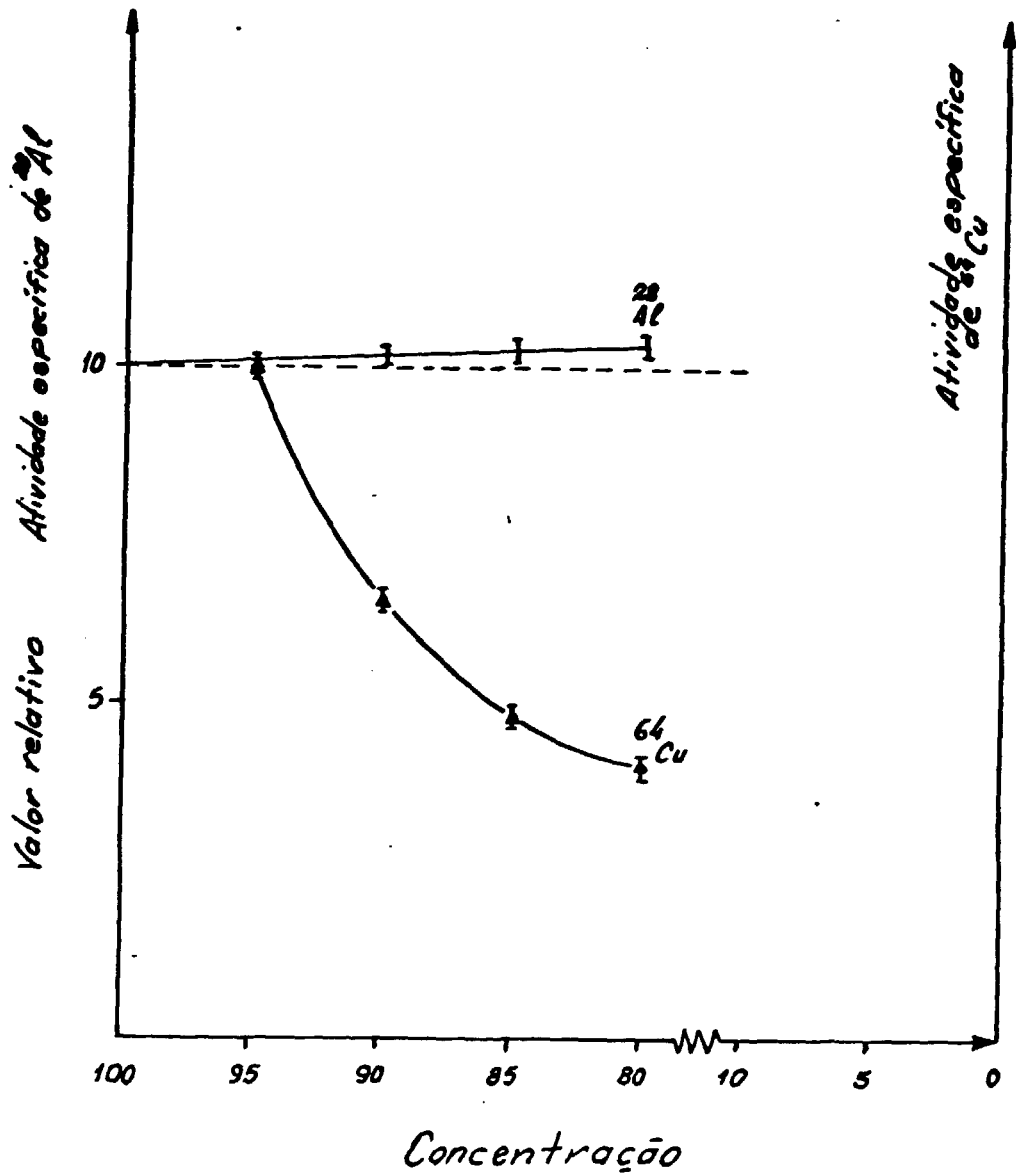


Fig. 3.4

VARIAÇÃO DA ATIVIDADE ESPECÍFICA DO Al E DO Cu COM
A CONCENTRAÇÃO

tar os efeitos de autoblindagem e atenuação gama respectivamente, de modo a fazer com que a atividade específica do material diminua. Observando ainda os gráficos, nota-se também que a atividade específica do cobre se comportou de acordo com o esperado, isto é, diminuiu com o aumento da concentração de cobre, enquanto que a do alumínio sofreu um ligeiro aumento dentro do intervalo estudado, apresentando desse modo um efeito contrário ao esperado. A explicação para esse comportamento está provavelmente no fato de ser o alumínio um emissor de gama de 1,78MeV e por ser a interação de raios gamas com a matéria, nessa faixa de energia, por formação de pares bastante significativa. Como se está trabalhando com massas grandes, esse efeito deve ser bastante significativa, dentro da própria amostra. Assim sendo, aumentando-se a concentração de cobre aumenta-se a densidade do material, fazendo-se com que a probabilidade de interação da radiação gama aumente e consequentemente aumente a produção de gamas de energia mais baixa (gamas de conversão), principalmente gamas de 0,511MeV de aniquilação. Como a eficiência do detetor usado NaI(Tl) é bem maior para gamas de energia mais baixa e como está se procedendo a contagem integral, esse efeito vai influir significativamente, no acréscimo da taxa de contagem.

Em análise desse tipo quando se trabalha fazendo a contagem integral, não se tem interesse em estudar os efeitos de atenuação gama e autoblindagem separadamente. O que interessa nesse caso é saber como se comporta a atividade específica do elemento que se quer determinar, com a variação da concentração do mesmo na amostra. Daí ser conveniente antes de se iniciar uma série de análises, construir-se curvas de atividade específica versus concentração para poder se trabalhar com segurança dentro da faixa desejada.

3.5.4 - Interferências

O tipo de interferência mais estudado é aquele no qual dois núcleos diferentes produzem um mesmo radionuclí -

deo. É o caso por exemplo de uma amostra de alumínio que conte_nha silício. Se uma amostra desse material for irradiado numa região onde o fluxo não esteja completamente termalizado, vai ocorrer as seguintes reações: $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$. Como o produto de ambas as reações é o ^{28}Al , não há como distinguir, somente com ajuda da aparelhagem de contagem, qual atividade é produzida pelo alumínio e qual a produzida pelo silício. Em casos como esse tem que se discriminar as duas diferentes taxas de reação para poder se conseguir a destinação. Outros tipos de interferências comuns, são aqueles provenientes de atividades produzidas por outros núclídeos diferentes daquele que se quer determinar. Essas interferências na maioria das vezes podem ser eliminadas com ajuda de um analisador de pulso. Quando se faz a contagem integral, essas interferências podem ser eliminadas escolhendo-se adequadamente o tempo de ativação e o tempo de espera.

Na determinação de alumínio e de cobre em ligas Al-Cu¹ ocorre poucas interferências, uma vez que a amostra é constituída, praticamente pelos dois elementos. Além do Al e do Cu podem ser encontrados na liga Al-Cu os seguintes elementos: Si, Mn, Mg, Cr, Fe e Ti, todos eles porém se encontram em concentrações inferiores a 1%. Com exceção do Mn, todos esses elementos, mesmo se encontrando em concentrações em torno de 1% não vão interferir na determinação de alumínio nem de cobre, uma vez que todos eles têm seção de choque pequena e ou meia vida bastante grande.

O manganês apesar de se encontrar em baixas concentrações, interfere na determinação do cobre devido a seção de choque, para a reação $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$ ser relativamente grande $13,3\text{b}$ e a meia vida do ^{56}Mn ser relativamente curta $T_{1/2} = 2,58\text{h}$. Concentrações de manganês em torno de 0,1% é capaz de provocar interferência significativa na determinação de cobre. A maneira de eliminar essa interferência é esperar que o ^{56}Mn decaia.

A interferência que está sempre presente na determina-

ção do cobre é a proveniente do alumínio, uma vez que o alumínio é praticamente a matriz desse tipo de liga. O alumínio além de produzir o ^{28}Al de meia vida 2,24min produz também o ^{27}Mg de meia vida 9,45min e o ^{24}Na de 15,02min. A atividade do ^{24}Na nas condições da análise é desprezível. A atividade do ^{27}Mg , porém, é considerável, necessitando-se assim esperar que o ^{27}Mg decaia para então se determinar o cobre.

O alumínio é determinado, ativando-se apenas 1min para evitar interferências dos demais elementos. A amostra pode ser irradiada, e contada logo em seguida.

O cobre apesar de ser um dos principais componentes da liga não vai interferir na determinação do alumínio. Isso porque o ^{64}Cu tem meia vida bastante grande 12,74h e o ^{66}Cu apesar de ter uma meia vida curta 5,10min seu limite de detecção é bastante elevado.

O manganês que quando presente na amostra vai produzir interferência na determinação de cobre, não interfere na determinação de alumínio. Isso porque, além de se encontrar em baixas concentrações, sua meia vida é relativamente grande $^{56}\text{Mn}(T_{1/2}=2,58\text{h})$, não adquirindo atividade significativa com ativação de apenas 1min.

3.5.5 - Cápsulas de Irradiação

3.5.5.1 - Espessuras das Cápsulas de Irradiação

Para a irradiação das amostras e dos padrões foram usadas cápsulas de PVC de 5cm de diâmetro e 6cm de altura, feitas manualmente em um torno. Essas cápsulas apesar de terem sido feitas com as mesmas dimensões, controlando-se a espessura das paredes com um paquímetro, quando padrões de mesma concentrações, previamente preparados foram irradiados em quatro cápsulas diferentes, notou-se que os resultados obtidos eram ligeiramente diferentes. Levantou-se então a hipótese da possibilidade das cápsulas apresentarem uma leve variação de

espessura capaz de produzir um efeito de atenuação gama. Assim sendo, esse efeito iria explicar a variação observada nos resultados. Fez-se então uma série de experiências para testar essa possibilidade. Foi usada nessas experiências uma fonte emissora de gama de baixa energia, ^{241}Am (E=60KeV). A experiência foi feita com as caixas vazias, colocando a fonte sobre o fundo da cápsula em cima do detetor e fazendo a contagem da radiação que atravessava a mesma num intervalo de tempo de 30s. A experiência foi repetida dez vezes para cada cápsula e comprovou que havia diferença de atenuação gama entre elas Tab. 3.2. Tal efeito confirmava a hipótese de que existia diferença de espessura entre as cápsulas. Por meio de uma lixa fina se corrigiu a diferença de espessura e repetiu-se a contagem observando-se as mesmas condições anteriores. Os resultados se encontram na Tab. 3.3. Esse teste demonstrou que ligeiras variações na espessura da parede da cápsula de irradiação poderia levar a um erro de até 7%.

TABELA 3.2

VALORES MÉDIOS DAS CONTAGENS DA RADIAÇÃO
QUE ATRAVESSA A CÁPSULA ANTES DA CORREÇÃO

Cápsula	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Média de 10 contagens	159345	162849	152183	153602

Diferença entre o maior e o menor valor = 10666

Erro 7,0%

TABELA 3.3.

**VALORES MÉDIOS DAS CONTAGENS DA RADIAÇÃO
QUE ATRAVESSA A CÂPSULA DEPOIS DA CORREÇÃO**

Cápsula	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Média de 10 contagens	166981	167059	166854	167130

Diferença entre o maior e o menor valor = 276

Erro 0,2%

3.5.5.2. - Atividade Induzida na Cápsula de Irradiação

A cápsula de irradiação foi irradiada previamente, constatando-se que essa adquiria atividade induzida. Como a cápsula era de PVC e na sua composição havia cloro, suspeitou-se que a atividade induzida era proveniente do ^{38}Cl .

Para identificação da atividade induzida na cápsula, irradiou-se um tarugo de 300g do mesmo material, durante 2h e em seguida construiu-se a curva de decaimento Fig.3.5. A meia vida encontrada foi de 37,5min, comprovando assim que a atividade induzida era proveniente do ^{38}Cl , produzido através da reação $^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$, uma vez que a meia vida tabelada, desse nuclídeo, é 37,18min.

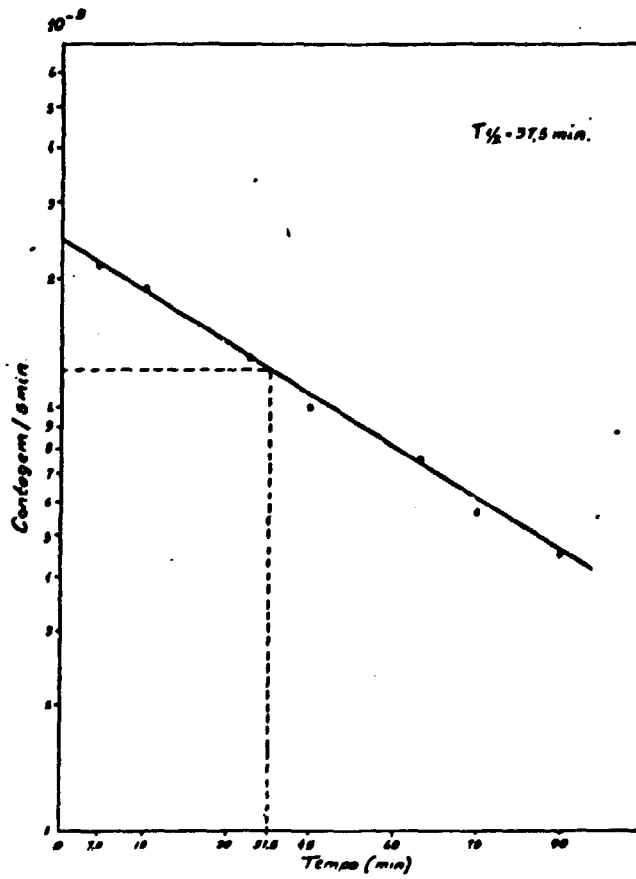


Fig. 3.5

CURVA DE DECAIMENTO DA ATIVIDADE INDUZIDA NA CÁPSULA DE IRRADIAÇÃO

IV. CONCEITOS ESTATÍSTICOS

Sendo a emissão e a detecção fenômenos estatísticos, a interpretação da medida da massa de um elemento através da medida da atividade induzida no mesmo, requer um tratamento estatístico adequado. Para isso é necessário se aplicar alguns conceitos básicos de estatística, que são fundamentais para esse procedimento, tais como: média, desvio padrão, coeficiente de variação etc.

4.1 - Média

A média de um conjunto de N valores $X_1, X_2 \dots X_n$ é definida por:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} \quad 4.1$$

4.2 - Desvio Padrão

O desvio padrão de um conjunto de valores $X_1, X_2 \dots X_n$ é dado por

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad 4.2$$

onde: \bar{X} é a média dos N valores e X_i são esses valores.

O desvio padrão assim definido, representa a incerteza que acompanha cada um dos N valores. Existe uma probabilidade 68,27%, de que o valor da grandeza medida esteja no intervalo $\bar{X}-s$ e $\bar{X}+s$.

4.3 - Variância

A variância de um conjunto de dados é definida como sendo o quadrado do desvio padrão.

4.4 - Desvio Padrão Relativo ou Coeficiente de Variação

O desvio padrão relativo ou coeficiente de variação, é calculado pela expressão

$$s_r = \frac{s}{\bar{X}} \quad 4.3$$

onde: s é o desvio padrão e \bar{X} é a média.

O coeficiente de variação fornece informação a cerca da precisão da medida. Ele indica o grau de dispersão da medida. O coeficiente de variação geralmente é expresso em porcentagem.

4.5 - Erro Relativo

O erro relativo é dado por:

$$E_r = \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \quad 4.4$$

onde: \bar{X} é a média e μ o valor real da grandeza.

O erro relativo indica a exatidão da medida e só pode ser calculado quando se conhece o valor real da grandeza medida.

4.6 - Limites de Confiança

O limite de confiança para uma série de medidas é da do por

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{s}{\sqrt{N-1}} \quad 4.5$$

onde: μ = média populacional
 \bar{X} = média amostral
 s = desvio padrão
 N = número de amostras

t é um valor tabelado da distribuição de student, e depende do nível de confiança desejado e do tamanho da amostra.

4.7 - Critério de Chauvenet

Quando se faz uma série de N medidas é necessário, muitas vezes, fazer o refinamento dos dados, para rejeitar valores que se distanciam muito da média, não sendo representativo da grandeza medida. Essa rejeição, não deve ser feita aleatoriamente. Para isso existem critérios estatísticos. Um dos critérios de rejeição de dados mais usados é o critério de Chauvenet.

Na aplicação desse critério, escolhe-se um nível de confiança desejado, normalmente 95% e se faz a verificação, usando-se a seguinte fórmula:

$$\mu = \bar{X} \pm Ks \quad 4.6$$

onde: μ = valor representativo da grandeza medida
 \bar{X} = média
 s = desvio padrão
 K = valor tabelado que depende de N e do nível de confiança desejado (25)

Usando esse critério, qualquer valor que estiver fora

do intervalo

$$\bar{X} - Ks > \mu > \bar{X} + Ks$$

será rejeitado como não representativo da grandeza medida.

4.9 - Tratamento Estatísticos dos Dados

Os resultados obtidos receberam um tratamento estatístico adequado, para se ter uma melhor apresentação e interpretação dos mesmos.

Foi aplicado o critério de Chauvenet para rejeição de dados, para cada série de contagem da amostra e do padrão.

A percentagem do elemento na amostra foi calculado a través da fórmula 2.9. A média, o desvio padrão, o coeficiente de variação e o limite de confiança, foram calculados através das fórmulas 4.1, 4.2, 4.2 e 4.5 respectivamente.

Nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 estão os exemplos ilustrativos do tratamento estatístico aplicado aos dados obtidos.

Na tabela 4.1 encontra-se uma série de contagens de uma amostra e de um padrão, que são representativos das medidas efetuadas neste trabalho. E nas tabelas 4.2 e 4.3 encontram-se os valores percentuais de A_1 e C_u de cada série de de terminação.

TABELA 4.1**CONTAGEM DE A1 EM 5 MIN**

Número de Determinação	Padrão	Amostra 2
1	2093	2062
2	2150	2022 ⁻
3	2140	2094
4	2101	2079
5	2110	2107
6	2131	2102
Média	2122	2078
Desvio Padrão	25	32
Coefficiente de Variação	1.2%	1.5%

(-) dados rejeitados pelo critério de Chauvenet

TABELA 4.2

VALORES OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE Al EM LIGAS Al-Cu

Número da Determinação	Concentração de Alumínio em %			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
1	87,9	88,3	84,8	87,6
2	88,7	87,3	85,0	88,3
3	87,9	88,7	84,6	86,8
4	89,1	89,5	83,7	88,3
5	87,5	87,9	-	89,2
Média	88,2	88,3	84,5	88,0
Desvio Padrão	0,9	0,8	0,6	0,9
Coefficiente de Variação	1,0%	0,9%	0,7%	1,0%
Limites de Confiança	88,2±1,0	88,3±1,0	84,5±1,0	88,0±1,0

TABELA 4.3

VALORES OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE Cu EM LIGAS Al-Cu

Número de Determinação	Concentração de Cobre em %	
	Amostra 3	Amostra 4
1	9,7	10,0
2	9,3	10,1
3	9,6	9,8
4	9,7	10,2
5	9,4	-
Média	9,5	10,0
Desvio Padrão	0,2	0,2
Coefficiente de Variação	2,1%	2,0%
Limites de Confiança	9,5 \pm 0,3	10,0 \pm 0,4

V. RESULTADOS

Os resultados da determinação de alumínio se encontram na tabela 5.1.

Os resultados da determinação de cobre se encontram na tabela 5.2.

Nas tabelas 5.3 e 5.4 se encontram ao lado dos resultados obtidos por análise por ativação, os resultados obtidos por métodos químicos, para se fazer uma comparação entre os dois métodos.

A atividade específica do alumínio e do cobre, bem como o limite de detecção dos mesmos, se encontram na tabela 5.5.

O limite de detecção aqui adotado é o definido por Currie (6)

TABELA 5.1DETERMINAÇÃO DE Al EM LIGA Al-Cu

Amostra	Concentração %	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	Limites de Confiança
1	88,2	0,9	1,0	88,2±1,0
2	88,3	0,8	0,9	88,3±1,0
3	84,5	0,6	0,7	84,5±1,0
4	88,0	0,9	1,0	88,0±1,0

TABELA 5.2DETERMINAÇÃO DE Cu EM LIGA Al-Cu

Amostra	Concentração %	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação	Limites de Confiança
3	9,5	0,2	2,1%	9,5±0,3
4	10,0	0,2	2,0%	10,0±0,4

TABELA 5.3ANÁLISE DE ALUMÍNIOCOMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO QUÍMICO E POR ATIVAÇÃO

Concentração de Al em %		
Amostra	Análise por Ativação	Análise Química
1	88,2	91,5
2	88,3	89,8
3	84,5	87,0
4	88,0	88,3

TABELA 5.4ANÁLISE DE COBRECOMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO QUÍMICO E POR ATIVAÇÃO

Concentração de Cu em %		
Amostra	Análise por Ativação	Análise Química
3	9,5	9,56
4	10,0	10,25

TABELA 5.5

**VALORES DAS ATIVIDADES ESPECÍFICAS E DOS LIMITES
DE DETEÇÃO DO ALUMÍNIO E DO COBRE**

Material	Tempo de Ativação (min)	Tempo de Contagem (min)	Limite de Detecção (g)	Cont/g
Alumínio	1	5	4	60
Cobre	60	30	2,5	95

VI. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

6.1 - Discussões

6.1.1 - Exatidão do Método

A exatidão de um método analítico, como já foi explicado no item 4.5. é dada através da avaliação do erro relativo, e esse por sua vez só se pode calcular conhecendo-se o valor real da grandeza medida. Como neste trabalho o valor real da grandeza não era conhecida, para se ter uma idéia dessa exatidão, comparou-se os resultados obtidos por ativação com os resultados obtidos por métodos químicos. Teria-se uma comparação melhor se se tivesse também para a análise química, uma série de medidas para a mesma amostra, como se tem para método por ativação. De posse dessa série de valores poderia-se aplicar um teste estatístico para verificar a igualdade entre as médias. Uma vez que não se dispõe desses dados, os resultados obtidos pelo método químico, serve para dar uma idéia da exatidão do método.

As tabelas 5.3 e 5.4 mostram os resultados obtidos por ativação e os resultados obtidos por gravimetria. Comparando-se os resultados obtidos pelos dois métodos, nota-se que

houve uma ligeira tendência dos resultados químicos serem um pouco maiores que os resultados obtidos por ativação. Não se pode, no entanto, afirmar se essa tendência, é sistemática ou não uma vez que não se pode garantir quais dos dois resultados são mais exatos, mesmo porque as principais fontes de erros na determinação do alumínio por gravimetria levam sempre a se obter resultados superiores aos reais. Se se considerar os resultados obtidos por métodos químicos como os representativos dos valores reais das grandezas medidas, tem-se um erro relativo máximo de 3,6%. Erro esse que levando-se em conta a rapidez do método (tempo médio para uma análise de alumínio - 18min) e que o método é puramente instrumental, vê-se que é um erro bastante aceitável.

6.1.2 - Precisão do Método

A precisão de um método é avaliada através do coeficiente de variação da medida, uma vez que este dá o grau de dispersão da mesma, conforme foi definido em 4.4. Um coeficiente de variação grande indica uma baixa precisão, enquanto que um baixo coeficiente de variação indica uma boa precisão. Observando-se as tabelas 5.1 e 5.2, nota-se que, os coeficientes de variação das medidas estão dentro de uma faixa que vai de 0,7 a 2,1%, o que indica uma boa precisão da medida.

6.1.3 - Vantagens e Desvantagens

O método de análise estudado é um método bastante rápido. O tempo médio para uma análise de alumínio foi de 18min, tempo esse que é bastante competitivo, comparando com outros métodos de análise. Já o tempo médio para uma análise de cobre é 2h e 40min. Esse tempo apesar de não ser muito competitivo, nas condições em que foi realizada a análise, pode ser melhorado bastante. Conforme foi exposto no item 3.4.3 a amostra e o padrão foram irradiados um após o outro. Isso fez com que o tempo de análise se tornasse relativamente grande. Esse tempo porém, pode ser reduzido substancialmente, bastando pa

ra isso alterar a posição de irradiação de modo que possa ser irradiadas, ao mesmo tempo que o padrão três ou quatro anos - tras e em seguida contadas uma após a outra fazendo-se depois a correção das atividades pelo fator de decaimento. A correção das atividades bem como o cálculo da concentração do elemento nas amostras podem ser feitos rapidamente, bastando para isso usar um programa de calculadora de bolso de modo que entrando com os dados obtidos, obtenha-se automaticamente os resultados. Com esse procedimento o tempo de análise poderá ser reduzido de um fator de 2,5, tornando a análise mais competitiva.

Como desvantagem se poderia citar os cuidados que se deve ter com a proteção radiológica uma vez que a análise envolve a utilização de fonte de neutrons e material radiativo. Isso poderia encarecer o custo da análise.

Quando se trabalha com fonte de $^{241}\text{Am-Be}$, os cuidados com as instalações para proteção radiológica, praticamente não vai influenciar no custo da análise, uma vez que a radiação gama emitida pelo ^{241}Am é de energia baixa (60KeV), podendo ser blindada facilmente. Outro fator que se poderia apontar como desvantagem é a impossibilidade que se tem de se fazer uma análise multielementar, uma vez que se trabalha fazendo a contagem integral. Isso porém não é problema no caso de análise de poucos elementos, como é o caso deste trabalho, uma vez que a distinção das atividades envolvidas pode ser feita escolhendo-se adequadamente o tempo de ativação e de espera.

6.2 - C o n c l u s õ e s

O objetivo deste trabalho foi estudar um método instrumental, para determinar alumínio e cobre em ligas de alumínio, simples, rápido e de boa precisão. O método estudado foi o de análise por ativação com neutrons de uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$ de fluência $9,8 \times 10^6 \text{ n/s}$, utilizando um detetor de NaI(Tl) acoplado a um sistema monocal. Devido a baixa fluência de neutrons, foi necessário se trabalhar com amostras grandes de até 50g.

Para se trabalhar com essas amostras foi necessário montar instalações adequadas que permitissem a ativação de tais alvos em posição fixa, gerando geometria bem reprodutiva, os quais estariam situados dentro do meio moderador (água), e cujas distâncias vertical e horizontal da fonte, estivessem na região de fluxo máximo (região onde se obtivesse a máxima atividade induzida pela reação $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$). Foram confeccionadas cápsulas de irradiação de PVC, que possibilitaram um posicionamento ótimo para essas amostras. Duas fontes de erros foram introduzidas por meio das cápsulas de PVC e tiveram que ser eliminados para completo êxito deste procedimento. A primeira fonte a introduziu um erro aleatório e se deveu ao fato de que leves diferenças de espessuras, impossíveis de serem controladas no processo de confecção, causava efeitos mensuráveis de atenuação gama. A devida correção para este efeito foi descrita no item 3.5.5.1. A segunda fonte de erro foi sistemático, introduzido por meio da atividade induzida no cloro existente no material da cápsula. A maneira de eliminar essa interferência está descrita no item 3.5.5.2.

Mesmo trabalhando-se com grandes massas, a atividade induzida foi ainda relativamente baixa e para se conseguir uma taxa de contagem, cujo erro ficasse dentro do limite requerido foi utilizado a contagem integral. Essas duas medidas tomadas para melhorar a taxa de contagem, introduziram uma série de erros que tiveram de ser estudados e controlados. Trabalhando com massas de 50g, naturalmente o efeito de autoblindagem do fluxo de neutrons seria bastante elevado. A atenuação gama também seria importante nesse caso. Foram feitas uma série de experiências para se determinar as condições ótimas de trabalho para minimizar o erro devido a esses dois efeitos.

As interferências que podem ocorrer em qualquer método de análise por ativação, nesse caso elas se constituiriam numa fonte de erro bem mais importante, uma vez que fazendo-se a contagem integral, toda e qualquer radiação que atingisse o detetor seria contada. O fato do fluxo de neutrons ser baixa contribuiu para que ocorressem menos interferências. As ativi-

dades induzidas que iriam produzir interferências foram minimizadas, escolhendo-se adequadamente o tempo de ativação e de espera.

Controladas as fontes de erro, o método foi aplicado na determinação de alumínio e cobre em ligas de alumínio, com bons resultados. É um método rápido, de boa precisão, podendo ser explorado economicamente devido a sua versatilidade e simplicidade do equipamento utilizado.

BIBLIOGRAFIA

1. ALAERTS, L.; OP DE BEECK, J.P.; HOSTE, J. Non-destructive determination of silicon in aluminium silicon alloys by neutron activation analysis with a ^{227}Ac -Be isotopic neutron source. Analytical Chimica Acta, New York, (73), 1974.
2. ———. Simultaneous determination of silicon and aluminium in ferro-silicon by instrumental neutron activation analysis with the aid of an ^{227}Ac -Be isotopic neutron source. Analytical Chimica Acta, New York, (70):253-263, 1973.
3. ———. An ^{227}Ac -Be isotopic neutron source for application in high-accuracy neutron activation analysis. Analytical Chimica Acta, New York, (69):1-9, 1974.
4. AKBAROV, U. et alii. Determination of copper in rocks by neutron activation analysis. Zavodskoja Laboratorija, Pittsburg, 39(5):551-552, 1973.
5. BORSARU, M. & HOLMES, R.J. Determination of aluminium in bulk iron ore samples by neutron activation analysis. Analytical Chemistry, Washington, 48(12):1699-1700, set. 1976.
6. CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination-application to radiochemistry. Analytical Chemistry, Washington, 40(3):586-592, Mar. 1968.
7. DE SOETE, D. et alii. Neutron activation analysis. New York, Wiley, 1972.
8. DEAN, J.A. and RAINS, T.C. ed. Flame emission and atomic absorption spectrometry, New York, Marcel Dekker, 1975. 3 v.

9. DESAI, H.B. et alii. Use of a carbonate exchanger in the determination of copper in distilled water by neutron activation analysis. J. Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, 31(2):525-527, 1976.
10. ECKSCHLAGR, K. Errors measurement and results in chemical analysis. New York, Nostrand Reinold.
11. EISLER, P.L. et alii. Nuclear activation logging for aluminium in iron ores and coal. Geoexploration, Trondheim, (17):43-53, 1979.
12. ERDTMANN, G. & SOYA, W. Determination of aluminium in lutetium by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanalytical Chemistry, Amsterdam 32(2):287-295, 1976.
13. ———. The gamma rays of the radionuclides tables for applied gamma ray spectrometry, New York, Verlag Chemie, 1979.
14. FURMAN, N.H. ed. Standard methods of chemical analysis. 6a. ed. New York, Van Nostrand, 1962.
15. GILMORE, G.R. Analysis of ancient copper using epithermal activation Techniques, J. Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, 39(1-2):113-120, 1977.
16. GURNA, S.S. & BHATNAGAR, S. Isotopic neutron source for non-destructive & simultaneous determination of silicon & aluminium in rock ores & minerals. Indian Journal of Pure & Applied Physics. New Delhi, (11):805-810, 1973.
17. HALDAR, B.C. & TEJAM, B.R. Simultaneous determination of copper, mercury and antimony in biological samples by neutron activation substoichiometric extraction. J. Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, 33(1):23-29, 1976.
18. HILDEBRAND, W.F. & LUNDELL, E.F. Applied inorganic analysis with special reference to the analysis of metals minerals and rocks. 2. ed. London, John Wiley.
19. KOCH, R.C. Activation analysis. In: Handbook nuclear science and engineering, New York, Academic Press, 1960.

20. KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of quantitative inorganic analysis. New York, McMillan, 1967.
21. KRIVAN, V. Proton activation analysis for chromium, nickel and copper. J. Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, 26(1):151-163, 1975.
22. KUUSI, By J. Use for radioisotopic neutron source for process control activation analysis. Isotopes and Radiation Technology, Washington, 9(1), 1971.
23. MELLOR, J.W. Química inorgânica moderna II. Porto Alegre, Globo, 1967.
24. MUKAI, K. & TAKADA, K. Utilization of fast neutron analysis in the aluminium industry. IAEA, Vienna, SM - 159/10.
25. PRICE, W.J. Nuclear radiation detection. New York, McGraw-Hill, 1964.
26. RAO, V.R.S. & SUDHAKAR, C.H. Non-destructive method for determination of Lanthanum and copper using a low flux neutron source. Current Science, Bangalore, 46(18), sep. 1977.
27. SCOTT, W.W. Standard methods of chemical analysis. 5. ed. New York, Van Nostrand, 1952, 2 v.
28. SPEIEGEL, M.R. Estatística. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1969 (Coleção Shaum).
29. STRAIN, J.E. & LYON, W.W. The use of isotopic neutron source for chemical analysis. In: International Atomic Energy Agency. Radiochemical methods of analysis. Viena, 1965. 2 v. (Proceedings Series).
30. TRAVESI, A. Analysis por activation neutronica. Teoria practica y aplicaciones. Madrid, Junta de Energia Nuclear, Ser. de Publicaciones, 1975.
31. VUCINA, J. et alii. Determination of some trace elements in the industrial process of aluminium production. J. Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, 44(2):371-378, 1975.