

**USO DA ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA E FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X COM FONTES RADIOATIVAS (Cf-252 e Am-241)
NA ANÁLISE QUALI-QUANTITATIVA INSTRUMENTAL E
SIMULTÂNEA DE ALGUNS ELEMENTOS EM AMOSTRAS
DE SUPLEMENTO MINERAL PARA ANIMAIS**

SILVANA MOREIRA SIMABUCO

Orientador: VIRGILIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Maio, 1984

*Aos meus pais,
ao Sanda e Fernando,*

D E D I C O

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. *Virgilio Franco do Nascimento Filho*, pela orientação, dedicação e estímulo no desenvolvimento deste trabalho;
- ao Prof. *Eneas Salati*, Diretor do CENA, e ao Mr. *P.B. Vose*, Diretor do Projeto UNDP/IAEA BRA/78/006, pelos recursos obtidos junto à CNEN e IAEA;
- à CNEN e à CAPES, pela concessão de bolsas de estudos;
- ao CENA e à ESALQ, pela oportunidade de aperfeiçoamento;
- ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), na pessoa do Ten. Cel. *Durvaldo Gonçalves*, Prof. Dr. *Fausto W. Lima* - Diretor da Diretoria de Aplicações de Técnicas Nucleares, e ao Prof. Dr. *Hector C.C. Rocca* - Chefe do Laboratório de AAPARN/CARREI, pelo empréstimo da fonte de Cf-252 e permissão de utilização do detector de raios X e analisador multi-canal;
- à Profa. Dra. *Elisa Wolyneq*, Coordenadora do Laboratório do Acelerador Linear, Instituto de Física/USP, aos Profs. Drs. *Paulo R. Pascholati* e *Vito Vanin*, pelo empréstimo do analisador multicanal;
- à Seção de Radioquímica e Química Analítica do CENA, pela colaboração nas análises químicas realizadas;
- a todos os funcionários do CENA, que contribuíram para a execução deste trabalho, em especial a *José Osório Bertoli*, pela ajuda nos experimentos;
- ao Eng^o Civil *José Luiz Gazotti*, pela amizade e ajuda na confecção dos desenhos.

Í N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUÇÃO	1
2. TEORIA	3
2.1. Análise por ativação neutrônica	3
2.1.1. Fundamentos	3
2.1.2. Detecção e medida dos radioisótopos	10
2.1.3. Fonte de nêutrons	11
2.2. Análise por fluorescência de raios X	15
2.2.1. Fundamentos	15
2.2.2. Excitação	16
2.2.3. Energia dos raios X	16
2.2.4. Dispersão	26
2.2.5. Detecção e medida dos raios X	31
3. REVISÃO DE LITERATURA	40
3.1. Análise por ativação neutrônica	40
3.2. Análise por fluorescência de raios X	45
4. MATERIAIS	51
4.1. Instrumentação nuclear	51
4.2. Fonte de Califórnio-252	52
4.3. Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Cf-252	52
4.4. Fonte de Amerício-241	54
4.5. Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Am-241	60
4.6. Amostras para análise	64

	<u>Página</u>
5. MÉTODOS	65
5.1. Escolha do tipo de cristal cintilador	65
5.2. Seleção de regiões de interesse nos espectros de pulsos	66
5.3. Condições analíticas na análise por ativação	69
5.4. Condições analíticas na fluorescência de raios X	70
5.5. Determinação da atividade	71
5.6. Correção da atividade na análise por ativação	72
5.7. Determinação da meia-vida	73
5.8. Análises químicas	74
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
6.1. Escolha do tipo de cristal cintilador	77
6.2. Seleção das regiões de interesse	85
6.3. Análise das amostras por ativação neutrônica	86
6.4. Análises químicas	106
6.5. Comparação entre a análise por ativação e análise química ..	106
6.6. Espectro da fonte de Am-241	113
6.7. Blindagem da fonte de Am-241	113
6.8. Efeito da matriz na dispersão dos raios X e γ	116
6.9. Análise das amostras por fluorescência de raios X	119
6.10. Comparação entre a análise por fluorescência de raios X e análise química	135
7. CONCLUSÕES	143
8. LITERATURA CITADA	145

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
1	- Propriedades nucleares do Cf-252	13
2	- Principais radioisótopos usados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X	17
3	- Propriedades nucleares do Am-241	60
4	- Características físicas dos principais radioisótopos detectados na análise por ativação neutrônica	67
5	- Características físicas dos principais elementos detectados na análise por fluorescência de raios X ...	68
6	- Taxa de contagem (A_0 , cpm), ao término da irradiação e meia-vida (T, horas), obtida para o Na-24, na análise por ativação neutrônica de várias amostras	101
7	- Taxa de contagem (A_0 , cpm), ao término da irradiação e meia-vida (T, horas), obtida para o Mn-56, na análise por ativação neutrônica de várias amostras	102
8	- Taxa de contagem (A_0 , cpm), ao término da irradiação e meia-vida (T, horas), obtida para o Cu-64, na análise por ativação neutrônica de várias amostras	103
9	- Taxa de contagem corrigida (cpm) para o Na-24, para um tempo de irradiação de 24 horas, na análise por <u>a</u> tivação neutrônica	104

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
10	- Taxa de contagem corrigida (cpm) para o Cu-64, para um tempo de irradiação de 24 horas, na análise por <u>a</u> tivação neutrônica	105
11	- Concentrações de alguns elementos de interesse, determinadas por análises químicas	107
12	- Taxa de contagem (cpm) obtida para o iodo e bário, na análise por fluorescência de raios X	136
13	- Concentração de iodo nas amostras, estimada pela <u>an</u> álise por fluorescência de raios X	140

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	- Relação entre o tempo de irradiação e a atividade (em termos de porcentagem da atividade de saturação), para o Mn-56 e o Na-24, de meias-vidas de 2,58 e 15,00 horas, respectivamente	9
2	- Produção do Califórnio-252 a partir do Plutônio-239 ..	14
3	- Relação entre a frequência, energia e comprimento de onda dos raios X e o número atômico dos elementos ...	20
4	- Esquema da produção dos raios X $K\alpha$ e $K\beta$ do ferro	24
5	- Diagrama dos níveis energéticos e intensidade de emissão dos raios X do ferro	25
6	- Diagrama dos níveis energéticos e intensidade de emissão dos raios X do molibdênio	27
7	- Notação de SIEGBAHN para as transições eletrônicas, na produção dos raios X de um elemento qualquer	28
8	- Representação esquemática da lei de Bragg, mostrando a dispersão do raio X $K\alpha$ do ferro, utilizando um cristal de LiF, com distância interplanar de $2,01 \text{ \AA}$	30
9	- Esquema simplificado de um espectrôgrafo de raios X por dispersão de comprimento de onda com cristal plano ..	32
10	- Espectro de emissão de raios X de uma liga cobre-prata, revestida com níquel e cromo, obtido por dispersão de comprimento de onda (EWING, 1972)	33

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
11	- Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia com fonte radioativa	34
12	- Espectro de raios X de uma amostra de fígado bovino, obtido com excitação radioisotópica (Fe-55) e detecção com detector semicondutor de Si(Li) (COOPER, 1963)	35
13	- Resolução de alguns detectores para os raios X emitidos pela prata	37
14	- Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio	39
15	- Desenho esquemático do recipiente de aço inoxidável contendo a fonte de Cf-252	55
16	- Desenho esquemático do sistema de irradiação e blindagem da fonte de Cf-252	56
17	- Desenho esquemático da fonte de Am-241 (dimensões em milímetros)	58
18	- Espectro de emissão da fonte de Am-241	59
19	- Desenho esquemático do sistema de irradiação e blindagem da fonte de Am-241	62
20	- Espectro de pulsos devido aos raios gama do K-42, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano	78

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
21 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do I-128, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano	79
22 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Ba-139, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano	80
23 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Na-24, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano	82
24 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Mn-56, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano	83
25 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Cu-64, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano	84
26 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 1, na análise por ativação neutrônica ...	87
27 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 2, na análise por ativação neutrônica ...	88
28 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 3, na análise por ativação neutrônica ...	89
29 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 4, na análise por ativação neutrônica ...	90
30 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 5, na análise por ativação neutrônica ...	91

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
31	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 6, na análise por ativação neutrônica ...	92
32	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 7, na análise por ativação neutrônica ...	93
33	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 8, na análise por ativação neutrônica ...	94
34	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 9, na análise por ativação neutrônica ...	95
35	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 10, na análise por ativação neutrônica ...	96
36	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 11, na análise por ativação neutrônica ...	97
37	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 12, na análise por ativação neutrônica ...	98
38	- Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 13, na análise por ativação neutrônica ...	99
39	- Taxa de contagem dos raios gama do Na-24 (cpm), obtida na análise por ativação ao término da irradiação em relação à concentração de Na (em %) determinada por via química (fotometria de chama)	108
40	- Taxa de contagem dos raios gama do Na-24 (cpm), obtida na análise por ativação ao término da irradiação em relação à concentração de Mn (em ppm) determinada por via química (espectrofotometria de emissão atômica)	110

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
41 - Taxa de contagem dos raios gama do Na-24 (cpm), obtida na análise por ativação ao término da irradiação, em relação à concentração de Cu (em ppm) determinada por via química (espectrofotometria de emissão atômica)	112
42 - Espectro de pulsos da fonte colimada de Am-241, colocada diretamente sobre o detector semicondutor de Si(Li).	114
43 - Espectro de pulsos da fonte de Am-241 dentro da blindagem: a) sem revestimento interno; b) revestida internamente com uma lâmina de cobre; c) revestida internamente com uma lâmina de cobre e uma de alumínio	115
44 - Espectro de pulsos da fonte de Am-241 com uma peça cilíndrica de lucite colocada na posição da amostra	117
45 - Espectro de pulsos da fonte de Am-241 com peça de lucite e revestimento no furo de colimação da blindagem ..	118
46 - Relação entre a taxa de contagem (cpm) do raio X do iodo e a massa da amostra (gramas) em pó e pastilhas ...	120
47 - Relação entre a taxa de contagem (cpm) do raio X do iodo e a densidade superficial (grama/cm ²), para as duas formas de amostra	121
48 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 1, na análise por fluorescência de raios X	122
49 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 2, na análise por fluorescência de raios X	123
50 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 3, na análise por fluorescência de raios X	124

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
51	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 4, na análise por fluorescência de raios X	125
52	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 5, na análise por fluorescência de raios X	126
53	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 6, na análise por fluorescência de raios X	127
54	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 7, na análise por fluorescência de raios X	128
55	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 8, na análise por fluorescência de raios X	129
56	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 9, na análise por fluorescência de raios X	130
57	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 10, na análise por fluorescência de raios X	131
58	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 11, na análise por fluorescência de raios X	132
59	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 12, na análise por fluorescência de raios X	133
60	- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 13, na análise por fluorescência de raios X	134
61	- Taxa de contagem dos raios X do bário (cpm) obtida na análise por fluorescência de raios X em relação à concentração de Ba (ppm), determinada por via química (es	

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
	pectrometria de emissão atômica)	137
62	- Espectro de pulsos dos raios X emitidos pela amostra 10, de pequena espessura, na análise por fluorescência de raios X	141
63	- Espectro de pulsos dos raios X emitidos pela amostra 10 (espessa), na região de baixa energia, na análise por fluorescência de raios X	142

FOTOGRAFIAS

1	- Sistema de blindagem e equipamento nuclear utilizado na detecção das radiações gama emitidas pelos radioisótopos produzidos na análise por ativação neutrônica..	53
2	- Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Cf-252 utilizado na análise por ativação neutrônica (A), com detalhe de introdução da amostra (B)	57
3	- Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Am-241, utilizado na análise por fluorescência de raios X, estando removida a parte superior para introdução da amostra	63

USO DA ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM FONTES
RADIOATIVAS (Cf-252 E Am-241), NA ANÁLISE QUALI - QUANTITATIVA
INSTRUMENTAL E SIMULTÂNEA DE ALGUNS ELEMENTOS EM AMOSTRAS DE
SUPLEMENTO MINERAL PARA ANIMAIS

Silvana Moreira Simabuco

Virgílio Franco do Nascimento Filho
-orientador-

RESUMO

Com o objetivo de se estudar a possibilidade de uso das técnicas não-destrutivas de análise por ativação neutrônica e por fluorescência de raios X na determinação simultânea e quali-quantitativa de alguns elementos em amostras de suplemento mineral, foram empregadas fontes radioativas de Cf-252, emissoras de nêutrons, com uma atividade de 11,3 mCi (21,1 µg), e de Am-241, emissora de raios γ de 59,5 keV, com uma atividade de 100 mCi. Para o emprego destas técnicas, foram construídos sistemas de blindagem das fontes e de irradiação das amostras. Na análise por ativação neutrônica foi utilizado um recipiente cilíndrico de 72 cm de altura e 43 cm de diâmetro preenchido com parafina, e para suporte das amostras e da fonte foram empregados tubos de polipropileno e tarugos de nylon. Para a detecção dos raios gama emitidos pelos radioisótopos produzidos foi empregado um detector cintilador sólido de NaI(Tl), de

3" x 3", tipo poço, acoplado a um analisador multicanal. Para a análise por fluorescência de raios X foi construído um cilindro de chumbo de 9,75 cm de altura, 5,6 cm de diâmetro externo e 0,7 cm de espessura, revestido internamente com uma lâmina de cobre de 0,36 mm e outra de alumínio de 0,1 mm. Este cilindro abriga internamente a fonte de Am-241 e pela remoção da parte superior do cilindro pode-se inserir a amostra em um suporte plástico perto da fonte radioativa. Na parte inferior do cilindro foi feito um orifício de 4,76 mm de diâmetro (revestido com 0,3 mm de alumínio) permitindo a passagem dos raios X produzidos para a detecção com um detector semiconductor de Si(Li), acoplado a um analisador multicanal. Na análise por ativação, irradiando-se por 24 horas 4 gramas de amostras (em pó), foi possível a avaliação quantitativa e simultânea dos teores de Na, Mn e Cu, tendo esta técnica uma sensibilidade de aproximadamente 200, 10300 e 500 cpm/1% do elemento ao final da irradiação. Deve ser ressaltado que em amostras com alto teor de sódio, da ordem de 20 a 30%, a radiação gama do Na-24 produzido, interfere na avaliação do Mn e Cu, quando em baixas concentrações. Com referência ao Mn, esta interferência pode ser diminuída utilizando-se tempos mais curtos de irradiação (da ordem de uma hora) sem perda apreciável da sensibilidade. Na análise por fluorescência de raios X foram utilizados 3 gramas das amostras (em pastilhas) e em 10 minutos foi possível a determinação quantitativa e simultânea de I e Ba, com uma sensibilidade da ordem de 1750 cpm/1000 ppm do elemento. Em algumas amostras foi possível a análise qualitativa de Ca, Fe, Cu e Zn, podendo esta técnica ser quantitativa para esses elementos se for usada uma fonte radioisotópica emissora de radiação γ ou X de menor energia do que a emitida pelo Am-241.

USE OF NEUTRON ACTIVATION AND X-RAY FLUORESCENCE WITH RADIOACTIVE
SOURCES (Cf-252 AND Am-241) FOR THE INSTRUMENTAL QUALI-QUANTITATIVE
SIMULTANEOUS ANALYSIS OF SOME ELEMENT CONTENTS IN SAMPLES
OF MINERAL SUPPLEMENT FOR ANIMALS

Silvana Moreira Simabuco

Virgílio Franco do Nascimento Filho

-adviser-

SUMMARY

To study the possibility of using two non-destructive neutron activation and X-ray fluorescence analyses in simultaneous quali-quantitative evaluations of some elements in mineral supplement for animals, a Cf-252 neutron source (11.3 mCi; 21.1 μ grams) and a Am-241 low energy gamma-ray emitter source (59.5 keV; 100 mCi) were employed. For these sources shieldings and sample irradiation systems were built. For the neutron activation analysis a reservoir of 72 cm height and 43 cm diameter was filled with paraffine, and the samples and neutron sources were put inside this reservoir using polypropilene and nylon tubes. To detect the gamma-rays emitted by the radioisotopes a well type solid NaI(Tl) crystal scintillator (3x3") was used, coupled to

a multi-channel analyser. For the X-ray fluorescence analysis a lead cylinder of 9.75 cm height and 5.6 cm diameter (with 0.7 cm thickness) was made and internally lined with a 0.36 mm copper and 0.1 mm aluminium foil. Inside this cylinder the Am-241 gamma-ray emitter source was located and by removing the cylinder upper part it is possible to put the sample in a plastic support near the radioactive source. In the bottom of the cylinder a 3/16" diameter hole was made (lined with 0.3 mm aluminium foil) to permit the exit of X-rays produced for subsequent detection with a Si(Li) semiconductor coupled to a multi-channel analyser. With 24 hours irradiation time for a four grams samples (powder form) in the activation analysis it was possible to evaluate quantitatively and simultaneously the Na, Mn and Cu contents, and this technique showed a sensitivity around 200, 10300 and 500 cpm/1% element content, respectively, at the end of irradiation. It must be noted that in high Na content samples (20-30%) the gamma-rays emitted by the Na-24 interfere with the Mn and Cu evaluation in low content samples. With reference to Mn, this interference can be decreased by using short irradiation times (1 hour) without loss of sensitivity. Ten minutes were spent for a three grams samples (pellet form) in the X-ray fluorescence analysis and it was possible to evaluate quantitatively and simultaneously the iodine and barium contents in the samples, with a sensitivity around 1750 cpm/1000ppm. For some samples a qualitative analysis was possible of Ca, Fe, Cu and Zn, and this technique can be quantitative for these elements if a lower X- or gamma-ray energy emitter excitation source than Am-241 were used.

1. INTRODUÇÃO

A análise por ativação neutrônica e a por fluorescência de raios X são geralmente considerados métodos instrumentais, pois não requerem, na maioria das vezes, as separações químicas ou pré-tratamento de amostras. Isto possibilita ao analista fazer ensaios repetitivos, pois as amostras não são destruídas, podendo ser reutilizadas. Além disso, estas técnicas permitem a análise simultânea de mais de um elemento, pela detecção dos raios gama ou raios X característicos desses elementos.

Existem inúmeras áreas de aplicações das duas técnicas citadas, dentre as quais pode-se destacar a exploração mineral, indústria, medicina e agricultura. Entretanto, estas técnicas têm sido pouco utilizadas nos trabalhos realizados entre nós.

Tanto a análise por ativação quanto a por fluorescência de raios X podem ser utilizadas na determinação quali-quantitativa de elementos constituintes de uma amostra.

Nos últimos anos, tem-se incorporado a essas duas técnicas

a utilização de fontes radioativas emissoras de nêutrons, radiações gama e raios X para a excitação e irradiação das amostras. As fontes radioativas, devido ao seu baixo custo, meias-vidas longas e facilidade de operação, têm substituído em parte os reatores e os aceleradores de partículas na análise por ativação, bem como os tubos de raios X anteriormente utilizados na fluorescência de raios X.

O objetivo deste trabalho, foi estudar a possibilidade de uso dessas duas técnicas instrumentais na análise quali-quantitativa de alguns elementos em amostras de suplemento mineral, utilizando uma fonte isotópica emissora de nêutrons (Cf-252) e outra emissora de radiações gama de baixa energia (Am-241), na ativação neutrônica e na fluorescência de raios X, respectivamente.

2. TEORIA

2.1. Análise por ativação neutrônica

2.1.1. Fundamentos

A análise por ativação com nêutrons é uma técnica nuclear de análise elementar, baseada na produção de radioisótopos, formados através de reações nucleares entre os nêutrons e os átomos dos isótopos dos elementos que constituem a amostra.

O espectro dos raios γ dos radioisótopos formados é utilizado para identificar os elementos presentes e a determinação da taxa de emissão dos raios γ de cada radioisótopo permite estimar a concentração de alguns elementos na amostra.

O número de átomos de um dado isótopo do elemento é igual a $f \cdot N$, onde f é a abundância isotópica e N o número de átomos do elemento na amostra. Colocando-se essa amostra em um fluxo de nêutrons ϕ (nêutrons.cm⁻².s⁻¹), os átomos do isótopo poderão sofrer reações nucleares,

resultando na formação de radioisótopos, segundo uma taxa dada pela equação:

$$\text{taxa de formação} = \sigma f N \phi \dots\dots\dots (1)$$

onde σ é uma constante de proporcionalidade, denominada secção de choque e f é uma característica do isótopo alvo, do tipo e da energia da partícula incidente.

A secção de choque σ na equação (1) deve ser expressa em cm^2 , mas em geral é tabelada em barns, sendo $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2 = 1 \text{ fermi}$. Os átomos do isótopo radioativo formado tem a probabilidade de se desintegrar, sendo a taxa de desintegração proporcional ao número de átomos radioativos formados N^* , isto é,

$$\text{taxa de desintegração} = \lambda N^* \dots\dots\dots (2)$$

onde λ é a constante de desintegração (s^{-1}).

A taxa líquida de produção de átomos radioativos (dN^*/dt) é igual à diferença entre a taxa de formação (equação 1) e a taxa de desintegração (equação 2), isto é,

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma f N \phi - \lambda N^* \dots\dots\dots (3)$$

Após ter decorrido um tempo t desde o início da irradiação da amostra, o número de átomos radioativos (N^*) formados é dado pela integração da equação (3):

$$N^* = \frac{\sigma f N \phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots (4)$$

A atividade (A), ou seja, número de átomos que se desintegram na unidade de tempo (dps) é dada pelo produto da constante de de sintegração e do número de átomos radioativos formados, conforme visto anteriormente (equação 2):

$$A = \lambda N^* \dots\dots\dots (5)$$

Substituindo-se essa equação na equação (4), tem-se que

$$A = \sigma f N \phi (1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots (6)$$

Por outro lado, o número de átomos do elemento (N) pode ser expresso pela equação

$$N = \frac{m \cdot N_0}{M} \dots\dots\dots (7)$$

onde: M = átomo-grama do elemento (grama)

m = massa do elemento (grama)

N₀ = número de Avogadro

Substituindo a expressão (7) na equação (6), e lembrando que $\lambda = 0,693/T$, onde T é a meia-vida do radioisótopo, tem-se:

$$A = \sigma f \frac{m \cdot N_0}{M} \phi (1 - e^{-0,693 \cdot t/T}) \dots\dots\dots (8)$$

Como σ é, geralmente, dado em barns, e f em porcentagem

(%), e sabendo-se que $N_0 = 6,02 \times 10^{23}$ átomos/átomo-grama, a expressão (8) pode ser reescrita na forma

$$A = 10^{-24} \cdot 6,02 \times 10^{23} \cdot \frac{\sigma_f}{100} \cdot \frac{m}{M} \phi (1 - e^{-0,693t/T})$$

ou

$$A = 6,02 \cdot 10^{-3} \sigma_f \frac{m}{M} \phi (1 - e^{-0,693t/T}) \dots\dots\dots (9)$$

A título de exemplo, pode-se calcular a atividade a ser obtida no final de um tempo de irradiação de 24 horas para o elemento sódio; presente em uma amostra, na concentração de 1 ppm, ou seja, 1 µg de Na/g de amostra, quando irradia-se 100 mg de amostra com nêutrons em um reator, cujo fluxo de nêutrons têrmicos é da ordem de 5×10^{12} nêutrons $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. O elemento sódio, só tem um isótopo natural, o Na-23, com uma abundância isotópica natural de 100%. A secção de choque para a reação $^{23}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}\text{Na}$ é 0,525 barns, e a meia-vida do Na-24 é de 15,00 horas. Portanto, ao final de 24 horas de irradiação, essa amostra apresentará uma atividade em Na-24 igual a:

$$A = 6,02 \times 10^{-3} \cdot 0,525 \cdot 100 \cdot \frac{10^{-7}}{22,9898} \cdot 5 \times 10^{12} (1 - e^{-0,693 \cdot 24/15})$$

$$A = 0,6874 \cdot 10^4 \quad 0,67 \text{ dps}$$

$$A = 0,461 \times 10^4 \text{ dps} = 27,63 \times 10^4 \text{ dpm}$$

O Na-24, quando se desintegra, emite um raio γ de 1,368 MeV

e outro de 2,754 MeV, com taxa de emissão de 100%, ou seja, em cada desintegração, aparecem os dois raios γ . Desse modo, a atividade de Na-24 na amostra seria de 276300 raios γ de 1,368 MeV por minuto e outros 276300 raios γ de 2,754 MeV por minuto. Se for utilizado um detector de Ge(Li) de alta resolução e baixa eficiência de detecção os raios γ serão detectados com eficiência da ordem de 0,5%, sendo assim, a taxa de contagem obtida seria de aproximadamente 1400 contagens por minuto (cpm).

Usando-se fontes radioativas emissoras de nêutrons com fluxo da ordem de 10^6 nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ a taxa de contagem para essa mesma amostra seria insignificante. Neste caso, poder-se-ia pensar em utilizar detectores de radiação γ mais sensíveis e com menor resolução, como o cristal cintilador de NaI(Tl), com uma eficiência de 10 a 20 vezes maior para o raio γ de 1,368 MeV. Só a troca de detectores não seria suficiente e para se atingir uma taxa de contagem razoável, tem-se que pensar em amostras de maior massa e maior concentração. Desse modo, supondo uma amostra de 5 g com um teor de Na de 1% irradiada nas mesmas condições com uma fonte de nêutrons, é de se esperar uma taxa de contagem de 1400 cpm, quando se utilizar um detector de NaI(Tl) com 5% de eficiência, a mesma obtida em um reator e posterior detecção com um detector Ge(Li).

Pode ser notado pela equação (8) que a atividade (dpm) ou a taxa de contagem (cpm) depende do tempo de irradiação. Para um tempo infinito ou pelo menos igual a 5 meias-vidas do radioisótopo, o valor entre parênteses da equação (9) tende para 1, onde se teria o valor máximo da atividade, chamada de atividade de saturação. Portanto, para um tempo de irradiação igual a infinito, tem-se:

$$A = A_{\text{sat}} = 6,02 \times 10^{-3} \sigma f \frac{m}{M} \phi \dots\dots\dots (10)$$

Para radioisótopos de meia-vida longa é quase impossível se atingir essa atividade de saturação, pois o tempo de irradiação seria excessivamente longo. Para o Na-24, 5 meias-vidas correspondem a 75 horas ou aproximadamente 3 dias.

Pode ser visto pela equação (9) que se o tempo de irradiação for igual a uma meia-vida, seria obtido uma atividade igual à metade da atividade de saturação, pois o termo entre parênteses é igual a meio:

$$A = \frac{6,02}{2} \times 10^{-3} \sigma f \frac{m}{M} \phi = \frac{A_{\text{sat}}}{2} \dots\dots\dots (11)$$

Para tempos relativamente curtos, em relação à meia-vida do radioisótopo, a atividade ou a taxa de contagem é diretamente proporcional ao tempo de irradiação.

Na Figura 1, pode-se observar essa correspondência entre o tempo de irradiação e a atividade obtida para dois radioisótopos: ⁵⁶Mn com meia-vida de 2,58 horas e para ²⁴Na, com meia-vida de 15,0 horas.

Após o término do tempo de irradiação, o radioisótopo formado continua a se desintegrar e a sua atividade vai diminuindo exponencialmente com o tempo, chamado tempo de resfriamento (t_r). Assim, pela lei do decaimento radioativo, a atividade A' após um tempo t_r de resfriamento, é dada pela equação

$$A' = A e^{-0,693t_r/T} \dots\dots\dots (12)$$

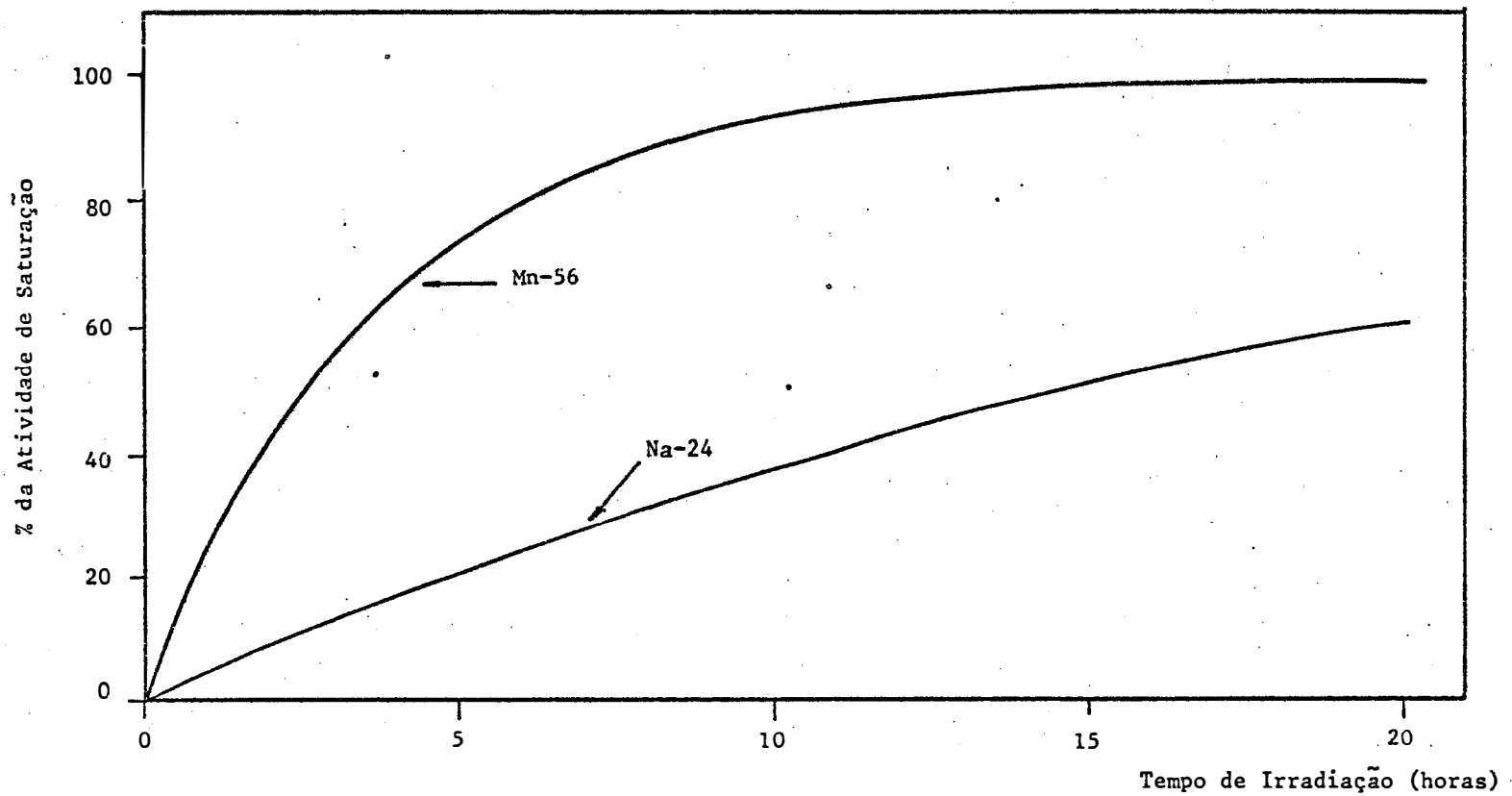


FIGURA 1 - Relação entre o tempo de irradiação e a atividade (em termos de porcentagem da atividade de saturação), para o Mn-56 e o Na-24, de meias-vidas de 2,58 e 15,00 horas, respectivamente.

onde A = atividade ao término do tempo de irradiação.

Em resumo, a sensibilidade da análise elementar por meio da ativação com nêutrons depende do fluxo de nêutrons (ϕ), da secção de choque do isótopo (σ), da abundância natural isotópica (f), da massa da amostra a ser irradiada, da concentração do elemento na amostra, da meia vida do radioisótopo formado e dos tempos de irradiação (t) e de resfriamento (t_r), e da eficiência do detector.

2.1.2. Detecção e medida dos radioisótopos

Na análise por ativação, normalmente são empregados os detectores por cintilação sólida NaI(Tl) e o semicondutor de Ge(Li) acoplados a um analisador multicanal, impressora de dados e registrador gráfico. Como comentado anteriormente, o detector semicondutor apresenta uma alta resolução em relação ao cintilador sólido, podendo separar raios γ de energia bem próximas. Por outro lado, o detector semicondutor apresenta uma desvantagem de ter uma baixa eficiência de detecção em relação ao outro detector.

Desse modo, utilizando-se o cristal NaI(Tl) ou Ge(Li), obtém-se através do analisador multicanal um espectro de pulsos ou de energia dos raios γ e as áreas sob o fotopico são proporcionais à intensidade de emissão dos raios γ dos radioisótopos formados.

2.1.3. Fonte de nêutrons

Existem três tipos de fontes de nêutrons, que têm sido empregadas habitualmente na análise por ativação: reatores nucleares à base de urânio natural ou enriquecido, com fluxo térmico de 10^{11} a 10^{15} n. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, geradores de nêutrons (com acelerador de partículas van der Graaf) com fluxo de 10^8 a 10^{13} n. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, e as fontes isotópicas nas quais os nêutrons são produzidos por reações nucleares (tipo α , n ou γ , n) ou por fissão espontânea com fluxo térmico de 10^4 a 10^9 n. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

A fonte de Califórnio-252 pode ser incluída nesta classificação. Essas fontes emitem nêutrons por fissão espontânea, com um fluxo de aproximadamente 10^8 n. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, para uma massa de Cf-252 correspondente a aproximadamente 1 mg.

Grande quantidade de Cf-252 pode ser fabricada por meio da irradiação do Plutônio-239 ou seus produtos de transmutação (Pu-242, Am-243 e Cm-244) com nêutrons térmicos de um reator nuclear. Elementos de alto número atômico são obtidos por sucessivas capturas de nêutrons e decaimentos beta negativo. Através de treze absorções de nêutrons e quatro desintegrações beta negativo, o Pu-239 é convertido em Cf-252 (conforme pode ser visualizado na Figura 2).

O Califórnio-252 decai tanto por emissão alfa (meia-vida 2,731 anos) como por fissão espontânea (meia-vida 85,5 anos) resultando em uma meia-vida efetiva de 2,646 anos.

De cada 100 átomos de Cf-252, 96,9% se desintegram por emissão de partículas α , enquanto que o restante (3,1%) se desintegram por

fissão espontânea, produzindo em média, 3,76 nêutrons por fissão.

O espectro de energia dos nêutrons emitidos pela fissão do Cf-252 varia de 0,2 a 10 MeV, sendo 2,35 MeV a energia média desses nêutrons, ocorrendo um valor máximo em 1,0 MeV. Quanto à radiação eletromagnética, esta fonte emite raios X e gama de 0,1 a 10 MeV.

Um miligrama de Cf-252 emite um total de $2,31 \times 10^9$ nêutrons. s^{-1} e, além desses nêutrons, emite também $1,3 \times 10^{10}$ raios γs^{-1} , resultando em uma taxa de exposição a 1 metro no ar de 22 rem.hora $^{-1}$ devido a nêutrons e 0,16 rad.hora $^{-1}$ devido aos raios gama. Estes dados nucleares do Cf-252 podem ser vistos na Tabela 1.

O Califórnio-252 possui muitas aplicações. Dentre os empregos mais comuns destacam-se: medicina: na radioterapia de tecidos cancerosos, nos testes de diagnósticos, como da fibrose cística e na produção de radiofármacos; exploração mineral: na prospecção de ouro, prata, urânio e mais de trinta outros elementos de interesse industrial; exploração espacial: análise da superfície da lua e outros planetas; engenharia civil: para medidas rápidas do conteúdo de água nos solos e na análise de concretos; agricultura: estudos de indução de mutações em plantas e determinação do teor de proteína em grãos.

TABELA 1 - Propriedades nucleares do Cf-252 (ANON., 1969).

Modo de decaimento	
emissão alfa	96,9%
fissão espontânea	3,1%
Meia-vida	
decaimento alfa	$2,731 \pm 0,007$ anos
fissão espontânea	$85,5 \pm 0,5$ anos
efetiva	$2,646 \pm 0,004$ anos
Taxa de emissão de nêutrons	$2,31 \times 10^9$ n/s.mg
Nêutrons emitidos por fissão	3,76
Energia média de nêutrons	2,348 MeV
Energia média das partículas alfa	6,117 MeV
Taxa de emissão gama	$1,3 \times 10^{10}$ fótons/s.mg
Dose "rate" a um metro no ar	
Nêutron	22 rem/h.mg
Gama	0,16 rads/h.mg
Calor de decaimento	
decaimento alfa	0,0188 watts/mg
fissão espontânea	0,0197 watts/mg
Volume da fonte (excluído espaço vazio para o hélio)	
	10^{-3} cm ³ /mg

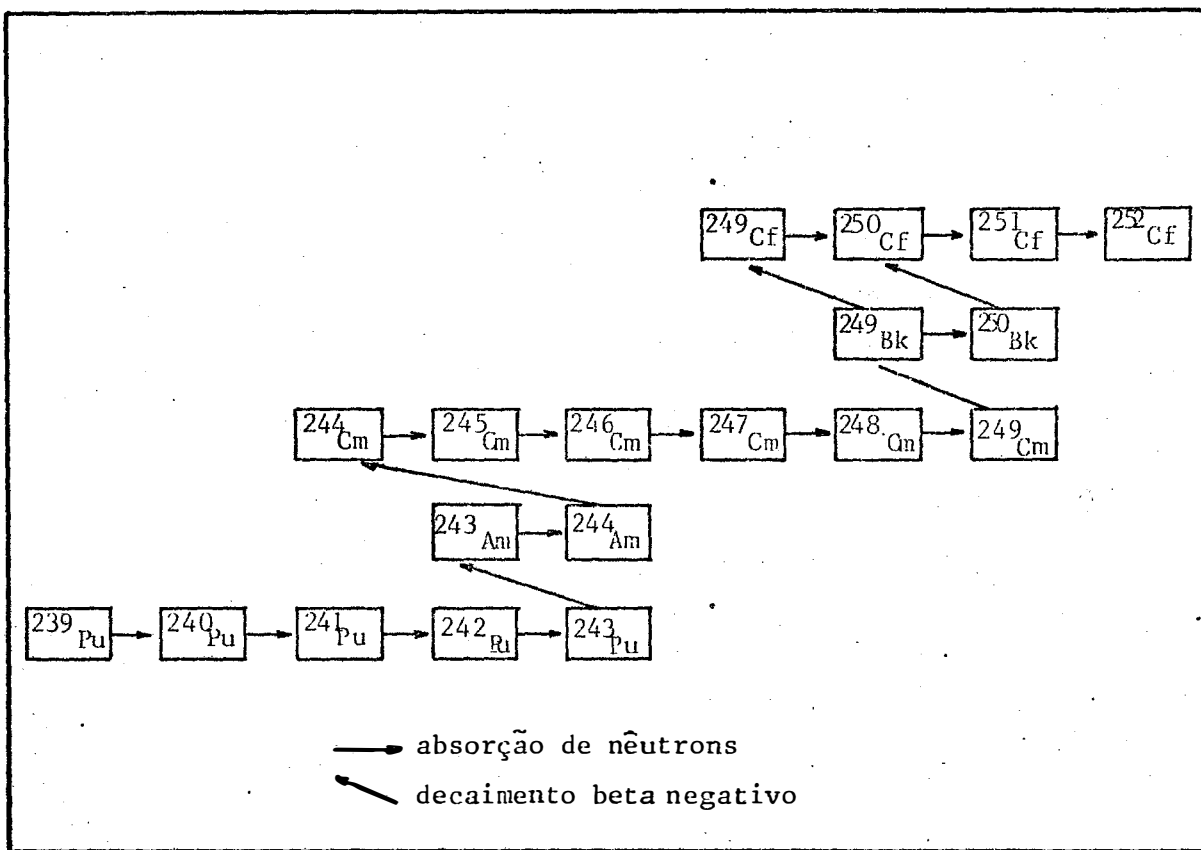


FIGURA 2 - Produção do Califórnio-252, a partir do Plutônio-239 (ANON.,1969).

2.2. Análise por fluorescência de raios X

2.2.1. Fundamentos

A análise por fluorescência de raios X é um método de análise qualitativo e quantitativo baseado na medida de comprimentos de onda ou nas energias e nas intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X emitidos por elementos que constituem a amostra.

Os raios X emitidos por tubos de raios X ou raios X ou γ de uma fonte radioativa, excitam os elementos que constituem a amostra, os quais, por sua vez, emitirão linhas espectrais com comprimentos de onda característicos do elemento e cujas intensidades são relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos e elétrons dos níveis mais afastados pulam para preencher a vacância. Cada transição constitui uma perda de energia que aparece como um fóton de raio X.

A análise por fluorescência de raios X consiste de três fases:

- (a) excitação dos elementos que constituem a amostra;
- (b) dispersão dos raios X emitidos pela amostra;
- (c) detecção e medida dos raios X emitidos

2.2.2. Excitação

Pode-se utilizar partículas, raios X e raios gama emitidos por isótopos radioativos e também raios X produzidos por máquinas para produzir raios X característicos dos elementos que compõem uma amostra.

Fontes radioativas não requerem instrumentação eletrônica capazes de produzir altas diferenças de voltagem e são relativamente baratas e extremamente compactas.

Pode-se apontar como desvantagens as altas intensidades das fontes radioativas, necessitando-se de blindagem para o operador e a contínua exposição à radiação.

Na Tabela 2 acham-se relacionados os principais núclídeos usados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X.

A excitação dos elementos que constituem a amostra pode ser feita de várias maneiras: excitação por elétrons, prótons ou íons; excitação por raios X, α , β ou γ emitidos por radioisótopos, além do processo mais utilizado até recentemente, que é através de tubos de raios X.

2.2.3. Energia dos raios X

A energia ou comprimento de onda dos raios X emitidos pelos elementos pode ser calculada de modo aproximado, aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides e, posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley.

TABELA 2 - Principais radioisótopos usados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X (IAEA,1970).

Radioisótopo	Meia-Vida (anos)	Tipo de Decaimento (*)	Fóton Emitido	
			KeV	%
^{55}Fe	2,7	CE	6 (raios X-K do Mn)	28,5
^{238}Pu	86,4	α	12-17 (raios X-L do U)	13,0
^{109}Cd	1,27	CE	88 22 (raios X-K da Ag)	4,0 107,0
^{125}I	0,16	CE	35 27 (raios X-K do Te)	7,0 138,0
^{210}Pb	22	β	47 11-13 (raios X-L do Bi mais radiação de frea- mento até 1,17 MeV)	4,0 24,0
^{241}Am	428	α	60 14-21 (raios X-L do Np)	36,0 37,0
^{153}Gd	0,65	CE	103 97 70 41 (raios X-K do Eu)	20,0 30,0 2,6 110,0
^{57}Co	0,74	CE	700 136 122 14 6,4 (raios X-K do Fe)	0,2 8,8 88,9 8,2

(*) CE = captura eletrônica
 α = partícula alfa
 β = partícula beta negativo

Assim, pela teoria atômica de Bohr, pode-se prever a energia E dos vários fótons possíveis de serem emitidos pelo átomo de hidrogênio, quando o último salta de um nível quântico n_i inicial para um outro nível quântico n_f final:

$$E = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

sendo: m = massa de repouso do elétron = $9,11 \times 10^{-31}$ kg

e = carga do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ C

ϵ_0 = permitividade elétrica no vácuo = $8,854 \times 10^{-12}$ C² N⁻¹ m⁻²

h = constante de Planck = $6,625 \times 10^{-34}$ J.s

n = número quântico principal = 1 (camada K), 2 (camada L), 3 (camada M), etc.

A relação entre a energia e o comprimento de onda de um fóton é por demais conhecida:

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

Então, a equação (1) pode ser reescrita em termos de comprimento de onda:

$$\lambda = \frac{8 \epsilon_0^2 h^3 c}{me^4} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \dots\dots\dots (3)$$

sendo c = velocidade da luz no vácuo = 3×10^8 m.s.⁻¹.

Para os átomos hidrogenóides, ou seja, átomos ionizados de modo a permanecer somente 1 elétron ao redor do núcleo (He^+ , Li^{+2}), a teoria atômica de Bohr ainda pode ser utilizada com boa concordância para os dados experimentais, introduzindo-se na equação (1) e (3) o número de prótons existentes no núcleo. Em outras palavras, introduzindo-se o número atômico (Z) nas equações (1) e (3), pode-se estimar a energia e o comprimento de onda dos fótons emitidos pelos átomos hidrogenóides:

$$E = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \cdot Z^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\lambda = \frac{8\epsilon_0^2 h^3 c}{me^4} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \cdot \frac{1}{Z^2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Moseley, em 1913, aplicando a espectrometria de raios X desenvolvida por Bragg, mediu a frequência dos raios X emitidos por aproximadamente 40 elementos e constatou uma relação linear entre a raiz quadrada da frequência dos raios X e o número atômico dos elementos, como mostra a Figura 3. As curvas desta figura podem ser representadas pela equação:

$$\sqrt{f} = An \cdot (Z - b) \quad \dots\dots\dots (6)$$

onde An e b são constantes para cada linha de raios X. A série K tem $b = 1$ e a série L tem $b = 7,4$, enquanto que An tem valores diferentes, depen-

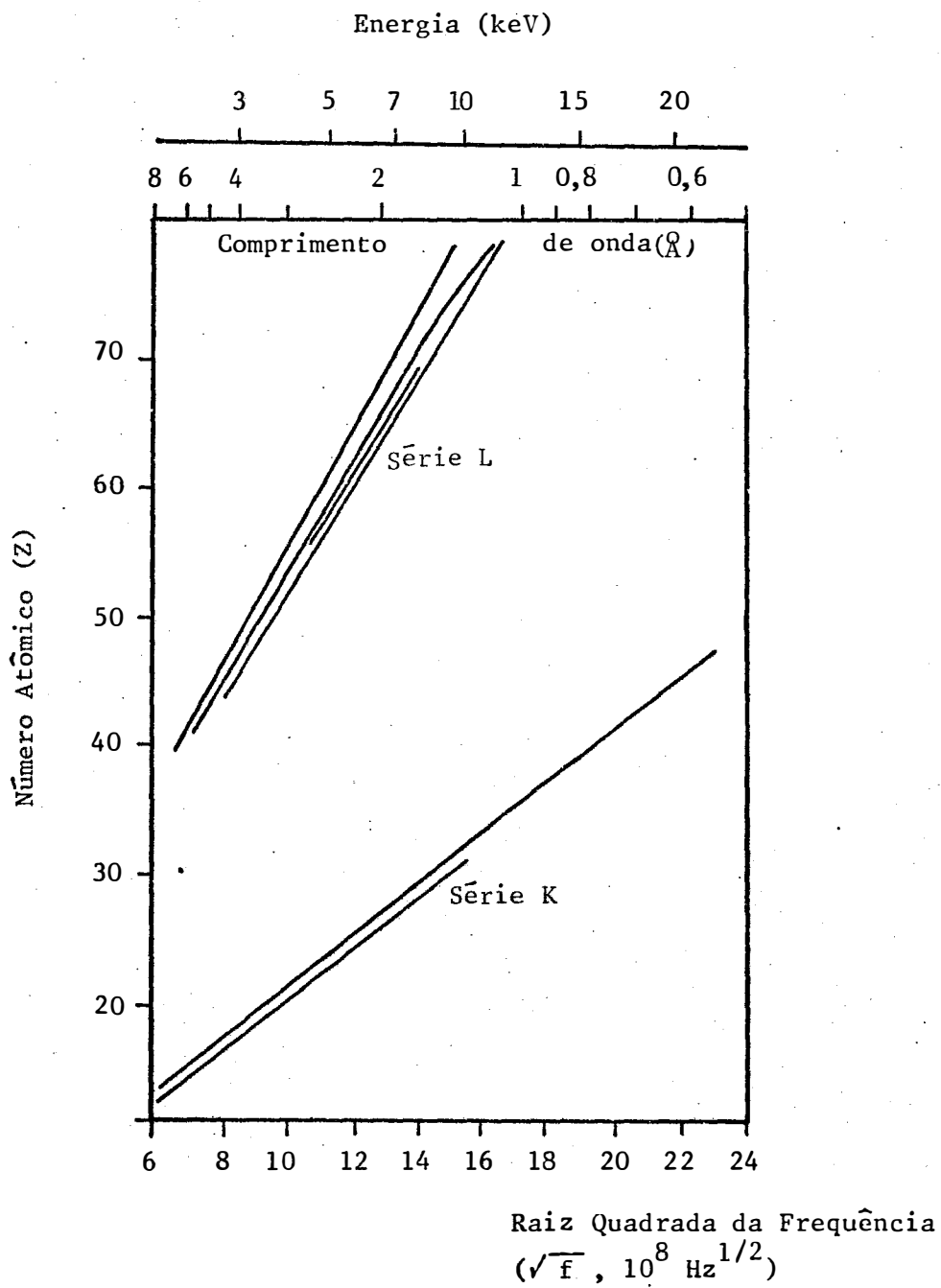


FIGURA 3 - Relação entre a frequência, energia e comprimento de onda dos raios X e o número atômico dos elementos.

dendo do salto quântico.

Sabendo-se que a frequência e o comprimento de onda de uma onda eletromagnética estão relacionados pela equação

$$f \cdot \lambda = c \dots\dots\dots (7)$$

pode-se reescrever a equação de Moseley (6) em:

$$E = h \cdot A n^2 (Z - b)^2 \dots\dots\dots (8)$$

$$\lambda = \frac{c}{A n^2} \frac{1}{(Z - b)^2} \dots\dots\dots (9)$$

Comparando-se estas duas últimas equações com as equações (4) e (5), pode-se notar que:

$$A n^2 = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \dots\dots\dots (10)$$

Por outro lado, na teoria atômica de Bohr, o termo $m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^3 c$ é denominado de constante de Rydberg, cujo valor no sistema internacional corresponde a $1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ e, desse modo, pode-se escrever que

$$A n^2 = c \cdot R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \dots\dots\dots (11)$$

Outra diferença entre as equações de Moseley (8) e (9) e as

de Bohr para átomos hidrogenóides, \tilde{e} a "correção" do número atômico; deve ser lembrado que no átomo hidrogenóide existe somente um elétron ao redor do núcleo, mas, na verdade, nos átomos dos elementos com número atômico $Z > 1$ deve haver uma influência entre os elétrons.

De modo resumido, pode-se escrever uma equação que permite o cálculo das energias nos raios X emitidos por um átomo, através de combinação das equações de Bohr e de Moseley:

$$E = h \cdot c \cdot R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \cdot (Z - b)^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\lambda = \frac{1}{R (Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

Substituindo-se na equação (12) os valores das constantes h , c e R no sistema internacional de medidas, a energia em Joules \tilde{e} dada por:

$$E = 2,18 \times 10^{-18} (Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \dots\dots\dots (14)$$

Sabendo-se que $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$, a equação acima pode ser reescrita em termos de elétron-volts:

$$E = 13,625 (Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \dots\dots\dots (15)$$

Aplicando-se a equação (14) ou (15), pode-se estimar as energias dos raios X emitidos pelo átomo de molibdênio ($Z = 42$). Retirando-se um elétron da camada K, um elétron da camada L pode ocupar essa vaga, tendo-se então um salto quântico de $n_i = 2$ para $n_f = 1$ (linha $K\alpha$). Nesse caso, pela equação (15), a energia do raio X seria de 17178 eV ou 17,178 keV, valor bem próximo do tabelado, que corresponde a 17,425 keV.

De maneira análoga, utilizando-se a equação (13), pode-se estimar o comprimento de onda da linha $K\alpha$ do molibdênio, ou seja:

$$\lambda = 7,23 \times 10^{-11} \text{ m} \quad \text{ou}$$

$$\lambda = 0,723 \text{ \AA}$$

quando o valor obtido por Moseley experimentalmente foi de $0,721 \text{ \AA}$.

No caso do ferro, um salto quântico de $n_i = 2$ para $n_f = 1$, tem-se a produção de um raio XK_α de 6,40 keV ou $1,94 \text{ \AA}$. Além dessa transição eletrônica, pode haver ainda um salto quântico da camada M para a camada K, dando origem aos raios XK_β de 7,06 keV ou $1,76 \text{ \AA}$, conforme indica a Figura 4.

Na realidade, essas considerações são tanto quanto simplificadas, pois foi considerado que os elétrons da mesma camada têm a mesma energia. Com mais detalhes, sabe-se que nos sub-níveis, os elétrons têm energias próximas (LEDERER *et alii*, 1967), conforme pode ser visualizado na Figura 5 para o ferro.

Assim, um elétron saltando do sub-nível L II para o nível

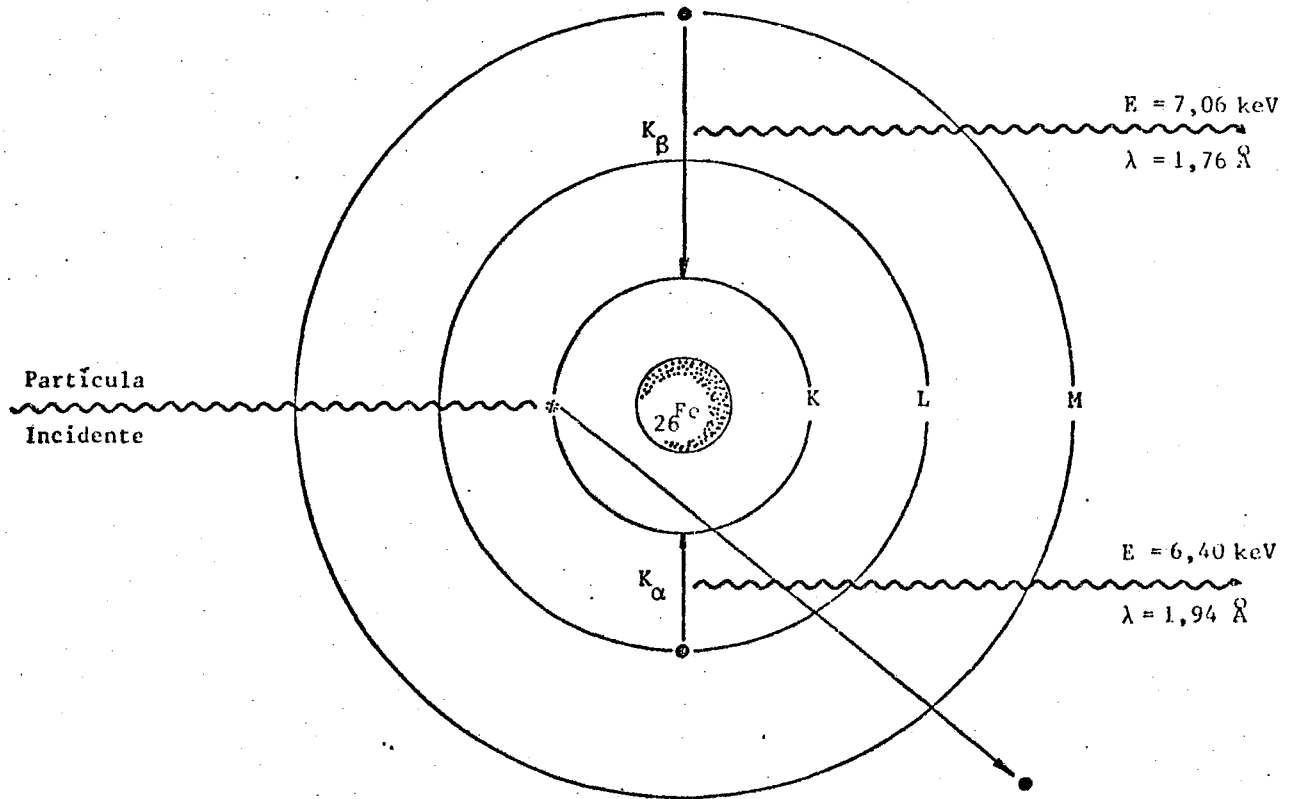


FIGURA 4 - Esquema da produção dos raios X K_{α} e K_{β} do ferro.

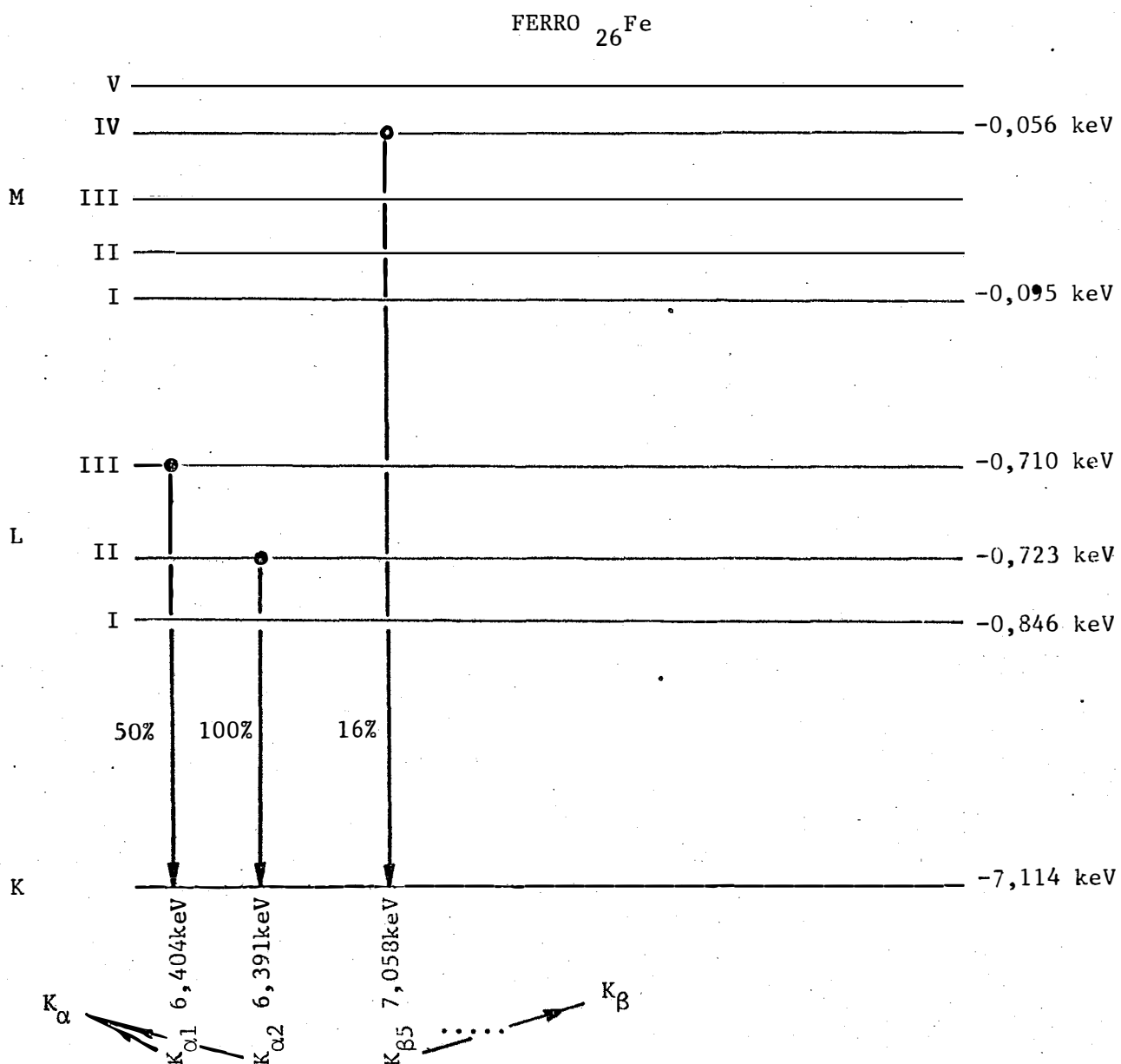


FIGURA 5 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidade de emissão dos raios X do ferro.

K, há emissão do raio X $K_{\alpha 2}$ de 6,391 keV, enquanto que no salto L III \rightarrow K a energia do raio X $K_{\alpha 1}$ seria de 6,404 keV, devendo ainda ser considerado que a transição L I \rightarrow K não ocorre, sendo chamada "transição proibida".

A transição L III \rightarrow K e a L II \rightarrow K tem energias muito próximas, não sendo possível separar esses raios X, mesmo utilizando um detector de alta resolução como o Si(Li). Assim, normalmente essas duas transições são englobadas em uma única chamada K_{α} com energia média de 6,40 keV.

Para elementos mais pesados, a existência de outros subníveis torna o assunto ainda mais complexo, como pode ser visto na Figura 6 para o Mo. Devido a isso, há necessidade de uma notação especial e a mais frequentemente utilizada é a de SIEGBAHN (1965) (Figura 7).

Conforme mostra a Figura 6, mesmo para o Mo ($Z=42$), os raios X $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, etc. têm energias muito próximas, não sendo possível a separação desses raios X e sendo frequentemente reunidos sob a denominação geral de K_{β} . Desse modo, os raios X emitidos por um elemento são reunidos sob a denominação K_{α} e K_{β} , devido às transições L \rightarrow K e M \rightarrow K, respectivamente.

2.2.4. Dispersão

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda e dispersão por energia. No método dispersivo por comprimento de onda, os raios X são selecionados por um cristal, de acordo

MOLIBDÊNIO $_{42}^{98}\text{Mo}$

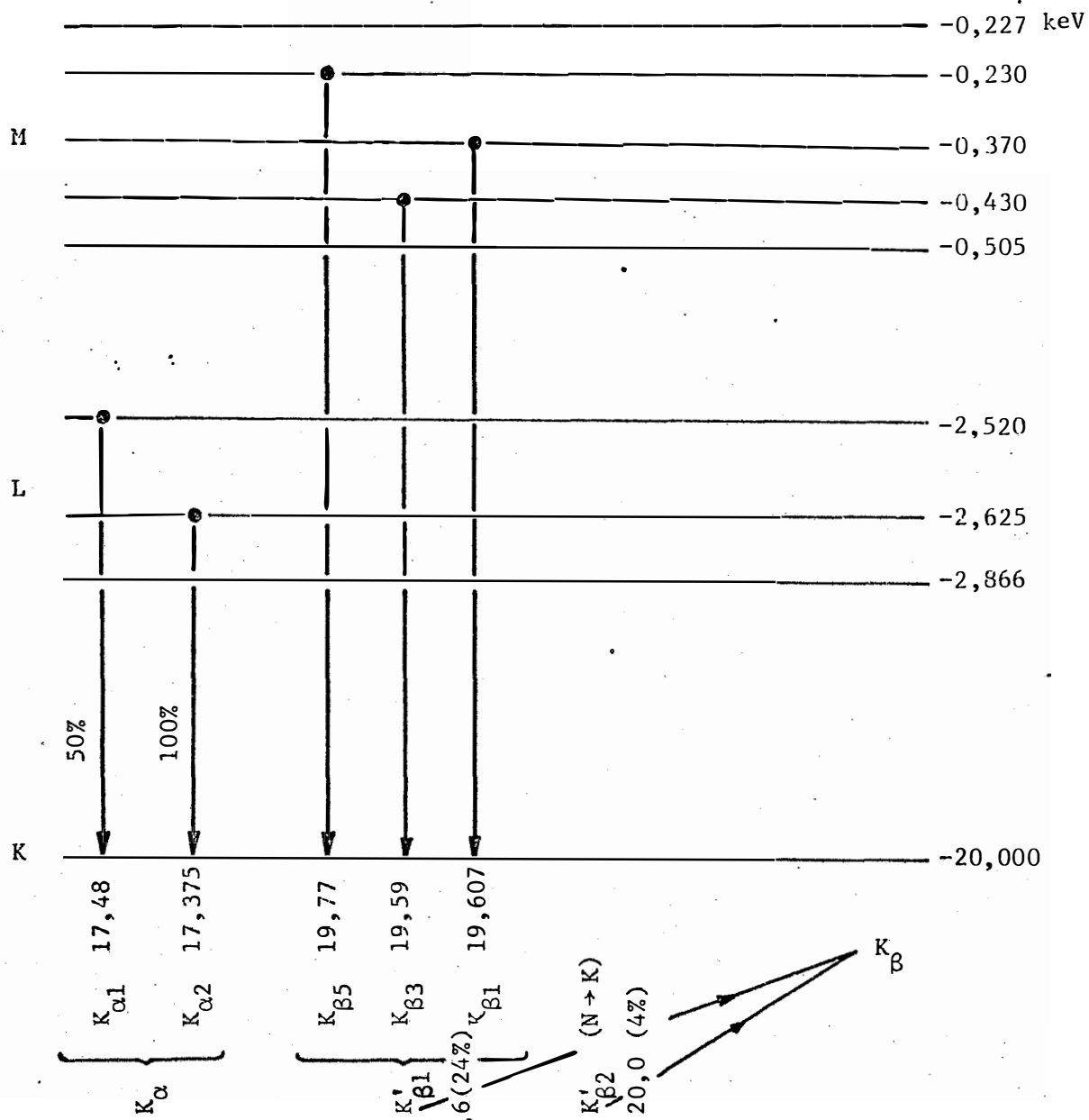


FIGURA 6 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidade de emissão dos raios X do molibdênio.

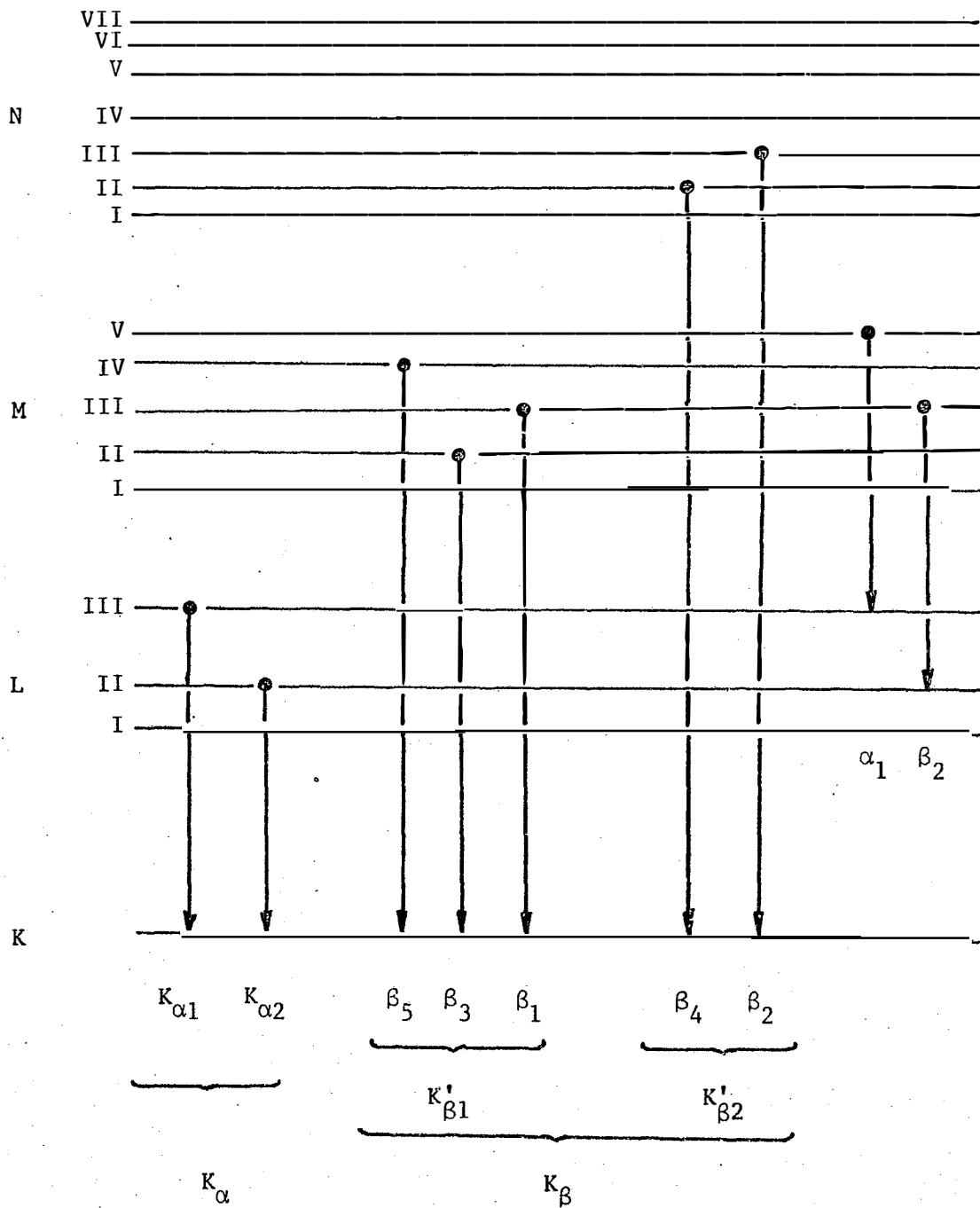


FIGURA 7 - Notação de SIEGBAHN para as transições eletrônicas, na produção dos raios X de um elemento qualquer.

do com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg. Neste caso, o comprimento de onda selecionado pode ser calculado pela equação da lei de Bragg:

$$\lambda = 2 n d \text{ sen } \theta$$

onde: λ = comprimento de onda, em A° , dos raios X difratados;

d = distância interplanar do cristal, em A° ;

θ = ângulo entre o raio X incidente e o cristal, ou ângulo de desvio;

n = qualquer número inteiro, 0, 1, 2, 3, ... chamado ordem.

Desse modo, para selecionar o raio X emitido pelo ferro (6,40 keV ou 1,94 A°), empregando-se um cristal plano de fluoreto de lítio com distância interplanar de 2,01 A° , o ângulo entre o raio X incidente e a superfície do cristal deve ser de 28°50', de acordo com a lei de Bragg. Um desenho simplificado dessa difração por comprimento de onda pode ser visto na Figura 8.

Deve ser notado que para se selecionar outros comprimentos de onda, o ângulo de desvio 2θ deve ser alterado. Por exemplo, para selecionar o raio X do cobalto de 6,92 keV ou 1,79 A° , o ângulo de desvio deve ser alterado para 26°26', utilizando-se o mesmo cristal de fluoreto de lítio.

Após a seleção do raio X desejado, esse deve ser detectado e, para isso, há necessidade de se colocar o detector na direção do feixe de raio X difratado. Pela Figura 8 pode ser visto que o feixe difratado forma um ângulo de 2θ com relação ao feixe incidente no cristal.

LEI DE BRAGG: $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$

$$\theta = 28^{\circ} 50'$$

$$d = 2,01 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 1,94 \text{ \AA}$$

$$E_x = 6,40 \text{ keV}$$

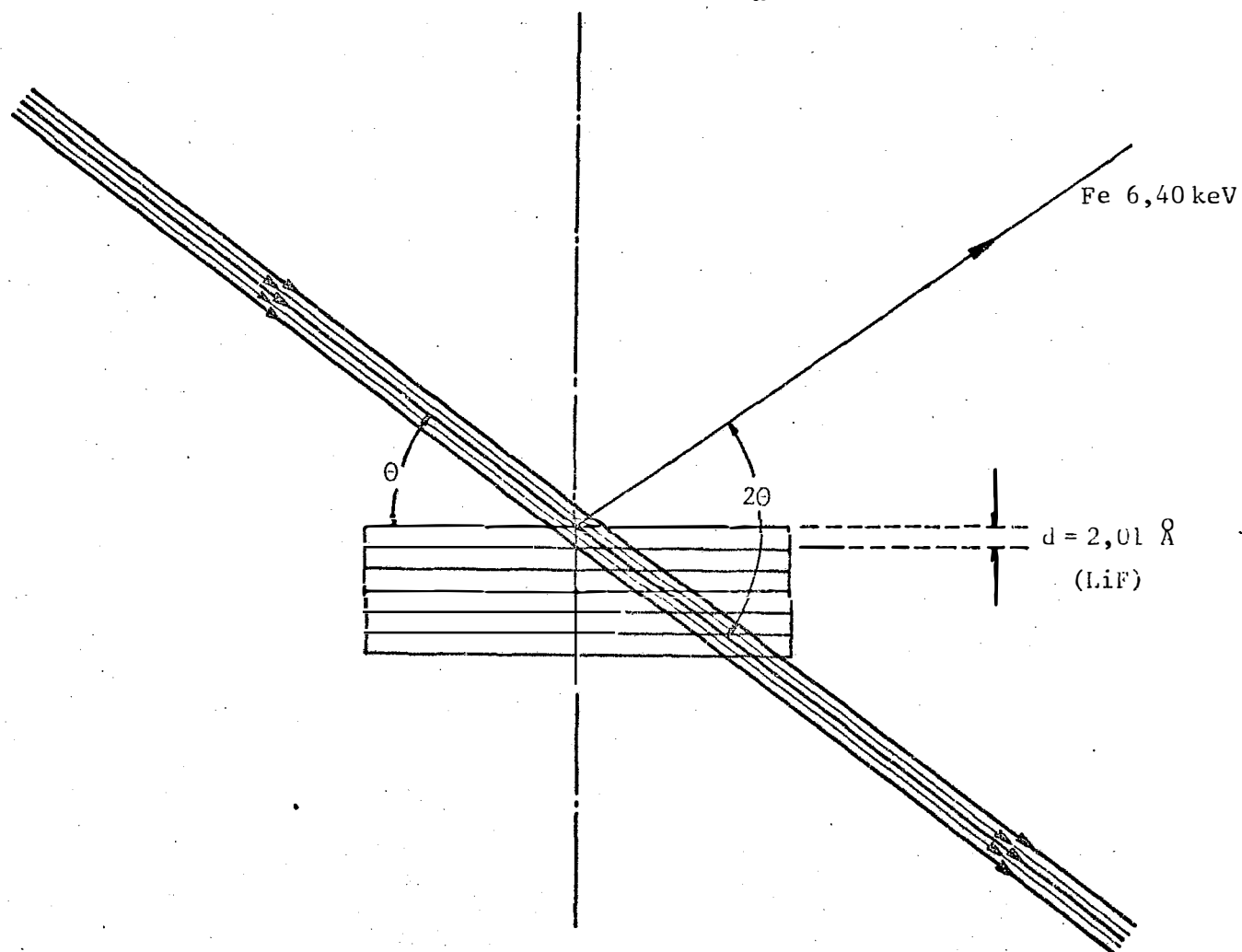


FIGURA 8 - Representação esquemática da lei de Bragg, mostrando a dispersão do raio X K_{α} do ferro, utilizando um cristal de LiF, com distância interplanar de $2,01 \text{ \AA}$.

Assim, deve haver uma rotação do cristal em sincronismo com a rotação do detector de raio X, conforme pode ser visualizado de modo esquemático na Figura 9.

Na Figura 10 é mostrado um registro gráfico do espectro de raio X obtido em um instrumento de fluorescência de raio X por dispersão de comprimento de onda.

Outro método dispersivo é o de dispersão por energia, onde os raios X são selecionados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo estes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X.

Na Figura 11, encontra-se um esquema de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia empregando-se uma fonte radioativa excitadora para produção de raio X na amostra, enquanto que a Figura 12 mostra um espectro de pulsos produzidos em um espectrômetro por dispersão de energia, usando um detector semiconductor.

Deve ser notado que nessa técnica por dispersão de energia não há partes móveis, não havendo necessidade de rotação de detector e cristal.

2.2.5. Detecção e medida dos raios X

Na detecção dos raios X, normalmente são empregados os detectores Geiger-Müller, proporcional e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) nos sistemas de análise por fluorescência por dispersão de comprimento

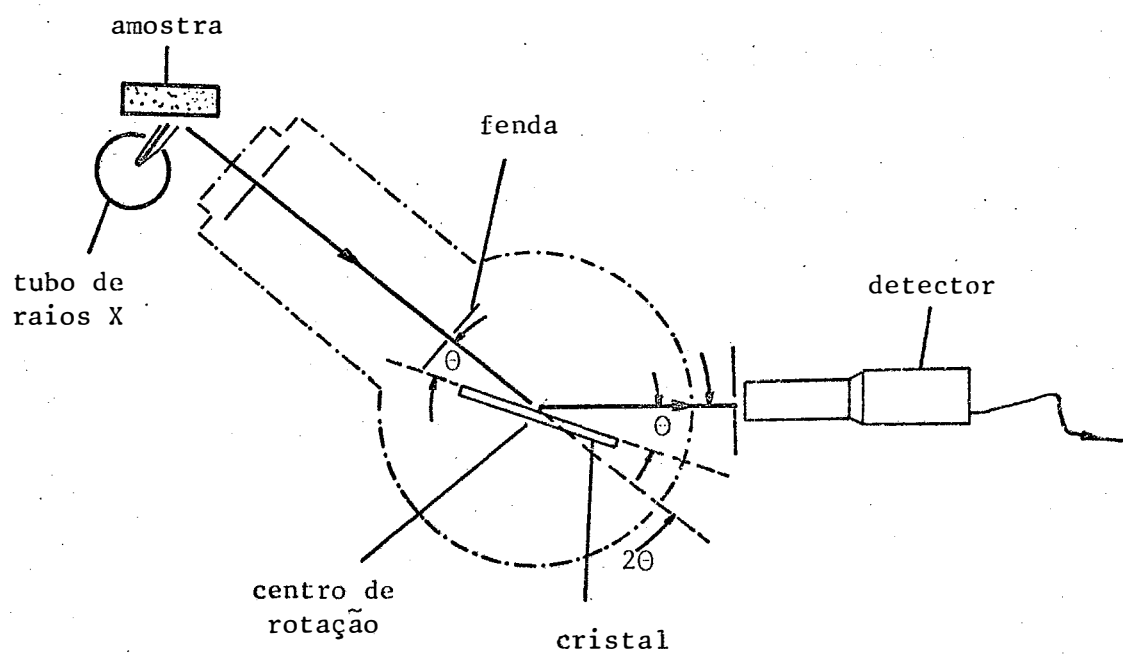


FIGURA 9 - Esquema simplificado de um espectrôgrafo de raios X por dispersão de comprimento de onda com cristal plano.

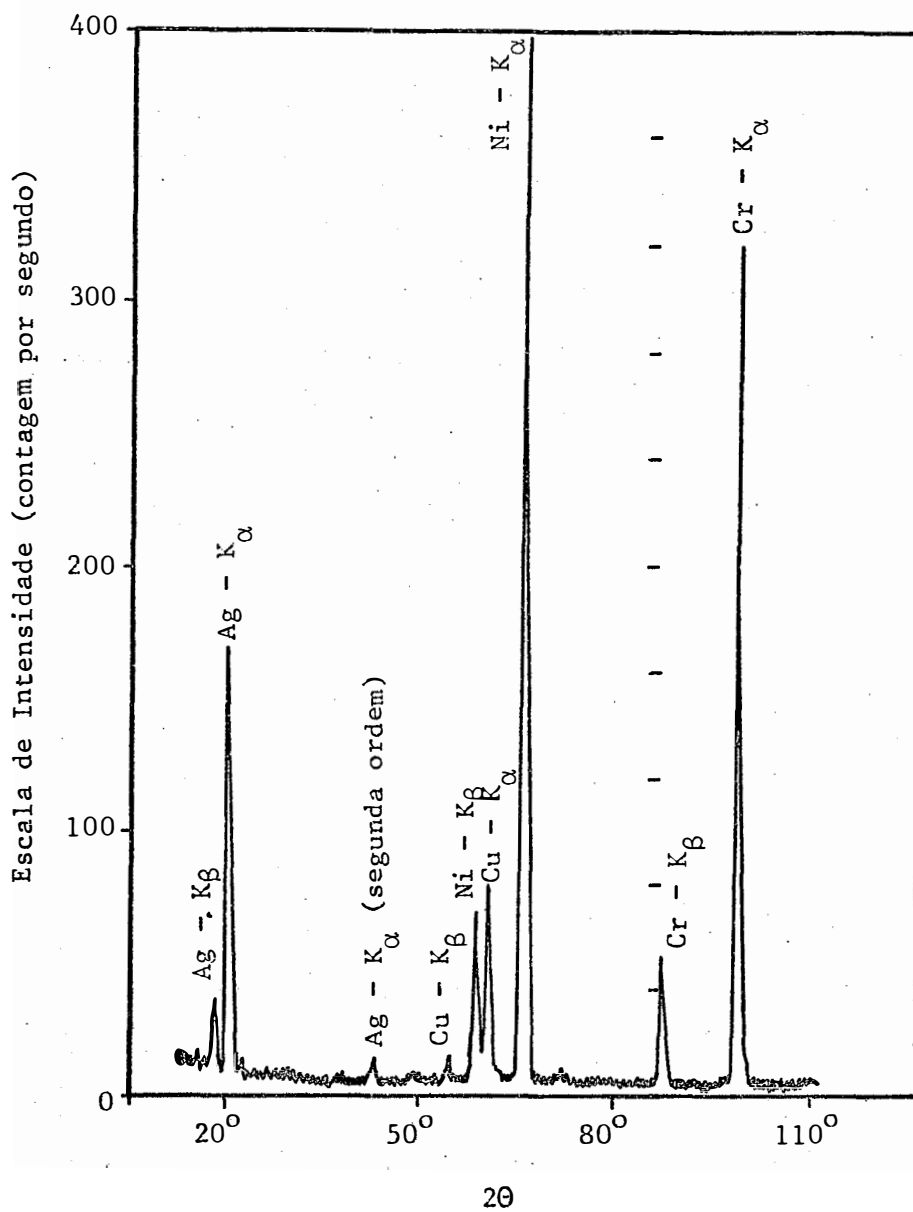


FIGURA 10 - Espectro de emissão de raios X de uma liga cobre-prata, revestida com níquel e cromo, obtido por dispersão de comprimento de onda (EWING, 1972).

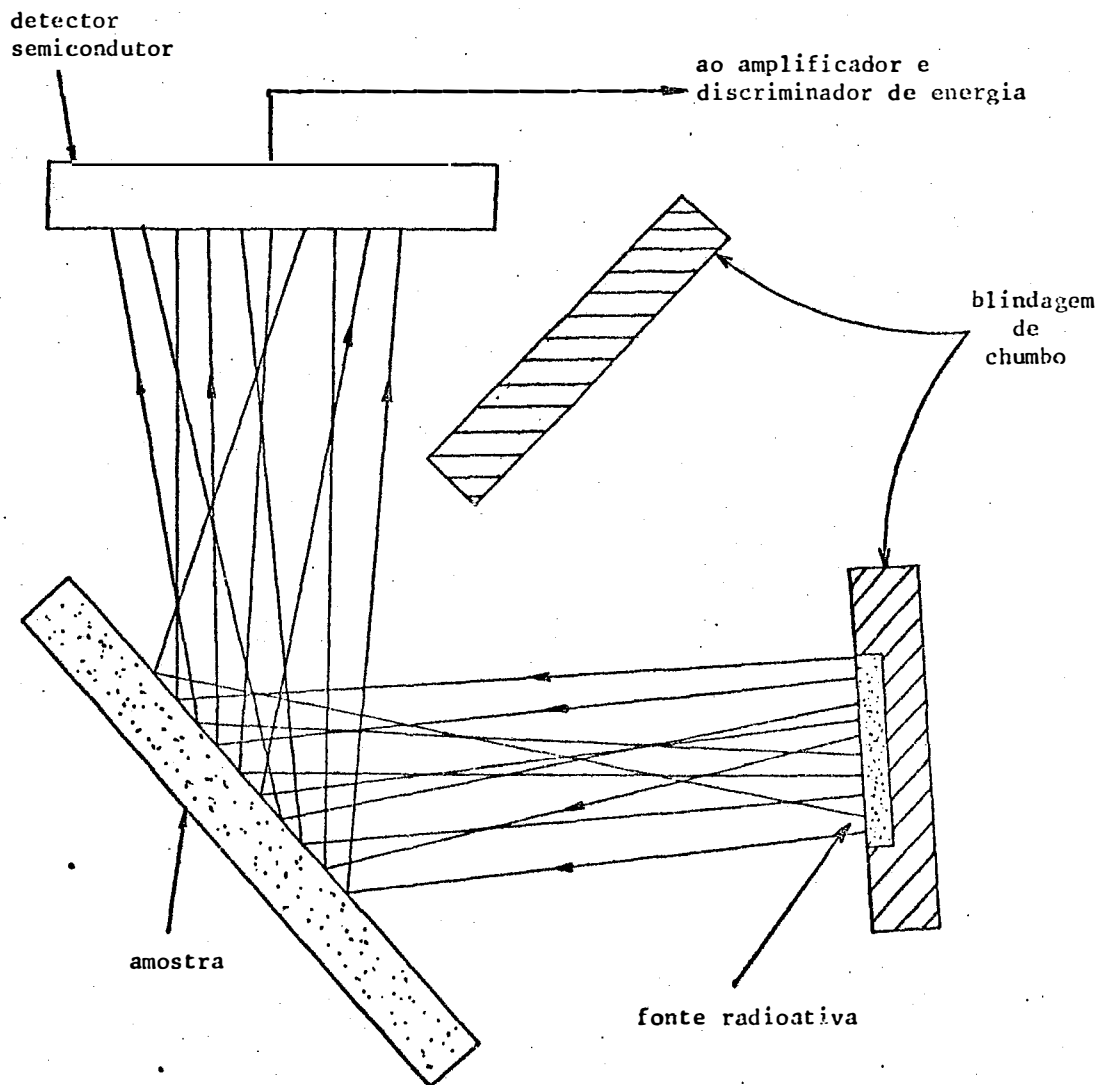


FIGURA 11 - Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia com fonte radioativa.

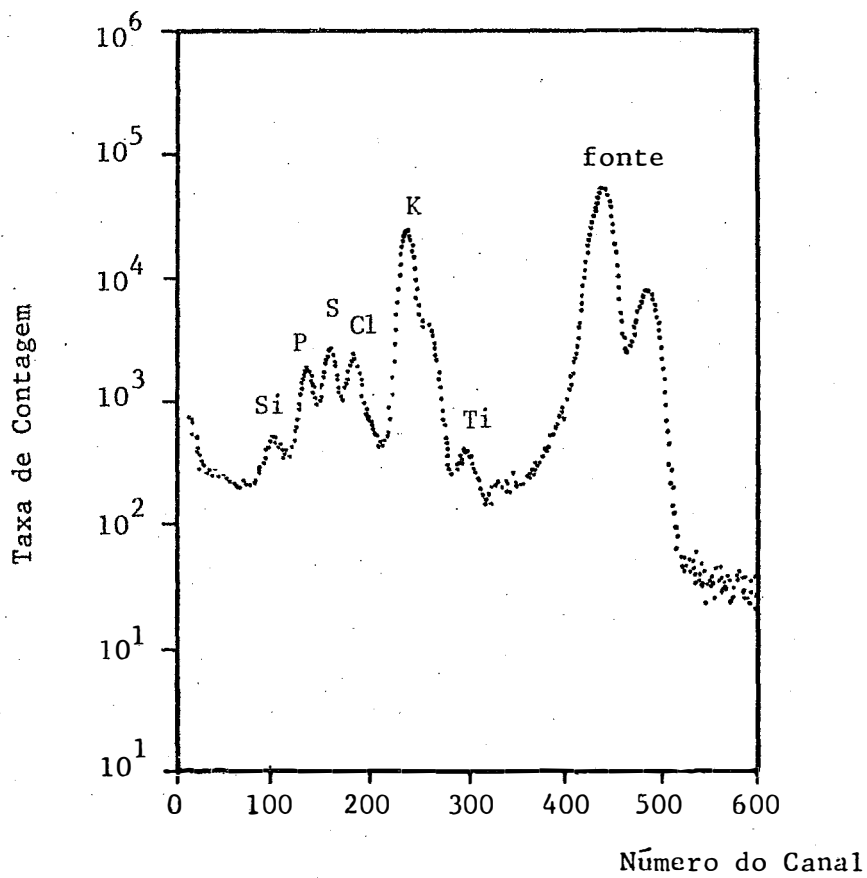


FIGURA 12 - Espectro de raios X de uma amostra de fígado bovino, obtido com excitação radioisotópica (Fe-55) e detecção com detector semicondutor de Si(Li) (COOPER, 1963).

de onda. O Geiger-Muller não produz pulsos eletrônicos proporcionais à energia dos raios X, enquanto que o cristal cintilador tem resolução muito pobre para fótons abaixo de 100 keV, enquanto que o proporcional tem uma boa resolução e um tempo morto bastante inferior ao detector Geiger-Muller.

Deve ser lembrado que nesse sistema, a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector que discrimine os comprimentos de onda ou as energias dos vários raios X emitidos pela amostra.

Já no outro sistema por dispersão de energia, há a necessidade de se empregar um detector de alta resolução, que produza pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Nesse caso, o mais empregado é o detector semicondutor de silício ativado com lítio Si(Li), e algumas vezes o de germânio. A Figura 13 mostra a resolução para os detectores mencionados (com exceção do detector G.M.) para os raios X emitidos pela prata.

O de Si(Li) é empregado na detecção de raios X-K emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 14 a 60 e raios X-L dos elementos pesados. Devido à sua baixa eficiência para raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, número atômico menor que 14.

Para os raios X-K de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 60$), é mais aconselhável o uso do detector de Ge(Li), devido à sua maior eficiência do que o detector de Si(Li).

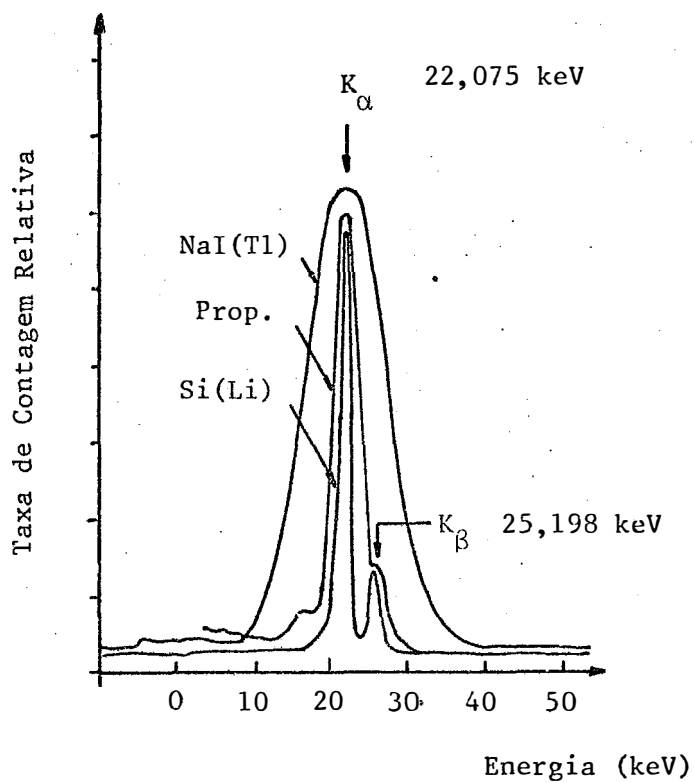


FIGURA 13 - Resolução de alguns detectores para os raios X emitidos pela prata.

A Figura 14 apresenta um gráfico da eficiência de detecção desses detectores em função da energia dos raios X.

A principal desvantagem encontrada nesses detectores é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente, causando a deterioração nas características dos detectores. Consequentemente, esses detectores devem ser mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido.

Na análise por dispersão de comprimento de onda, é utilizado além do detector Geiger-Müller ou cintilador sólido, alguns componentes eletrônicos. Assim, os pulsos produzidos por esses detectores são enviados a um medidor de taxa de contagem, acoplado a um registrador gráfico e, algumas vezes, a uma impressora. Desse modo, obtém-se o gráfico mostrado na Figura 10, onde a altura do pico registrada no gráfico é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento e este por sua vez, proporcional à concentração do elemento na amostra.

Na análise por dispersão de energia, já se utiliza um analisador de pulsos multicanal acoplado também a um registrador gráfico e a uma impressora de dados. Neste caso, a área sob o pico também é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento e também proporcional à sua concentração na amostra, conforme pode ser notado na Figura 12.

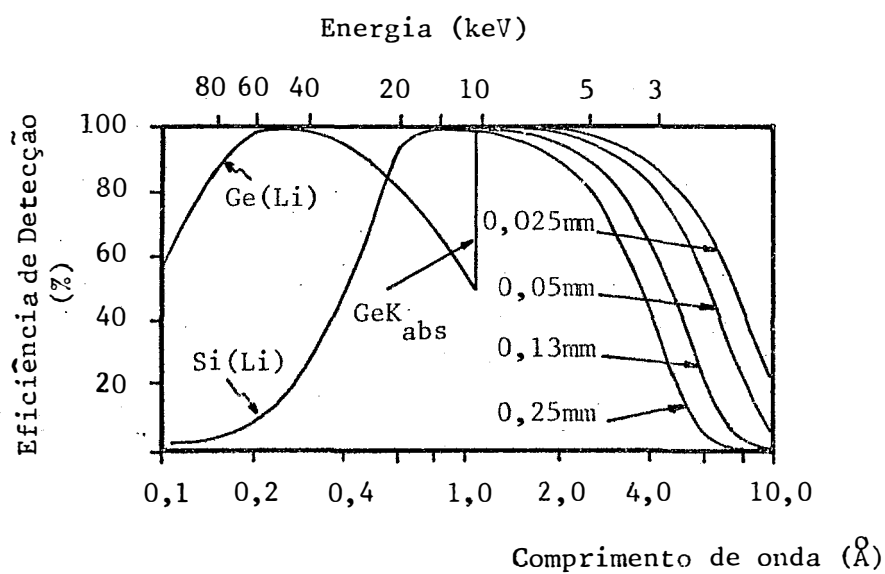


FIGURA 14 - Eficiência de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia e comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras de janela de berílio.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Análise por ativação neutrônica

A análise por ativação neutrônica, como método de análise elementar, tem sido discutida por vários autores. Assim, TURSKSTRA e WET (1972), LIMA et alii (1959) e LIMA (1968) apresentam, de modo resumido, o princípio desta técnica e suas aplicações, bem como as suas vantagens e limitações, enquanto que de SOETE et alii (1972) e BOWEN e GIBBONS (1963) tratam o mesmo assunto com bastante detalhe.

A técnica da análise por ativação é normalmente utilizada na determinação de traços de elementos, empregando reatores nucleares ou geradores de nêutrons com alto fluxo, da ordem de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹. Também tem sido empregada para a determinação de concentrações maiores, utilizando-se fontes radioativas emissoras de nêutrons com fluxos menores, na faixa de 10^4 a 10^9 n.cm⁻².s⁻¹ (GUINN, 1965).

O alto custo e volume dos geradores de nêutrons e o tempo de vida limitado dos alvos dos tubos produtores de nêutrons, são desvan-

tagens nas aplicações para processo de controle industrial. O pequeno tamanho, longa meia-vida e baixo custo, são vantagens das fontes isotópicas emissoras de nêutrons. A desvantagem da baixa intensidade de emissão pode ser vencida utilizando um maior volume de amostras em relação àquele utilizado nos reatores ou geradores de nêutrons.

As fontes radioativas emissoras de nêutrons são seguras, compactas e relativamente baratas, e além disso podem ser usadas por vários anos e não necessitam de pessoal especializado como num reator.

Os radioisótopos mais largamente usados como fonte de nêutrons são o $^{241}\text{Am-Be}$ e o ^{252}Cf , segundo o boletim técnico da Radiochemical Centre Amersham (ANON., 1976), sendo a de $^{226}\text{Ra-Be}$ a mais utilizada nos trabalhos pioneiros (MEINKE e ANDERSON, 1953). Outra fonte também utilizada é a de $^{124}\text{Sb-Be}$ (DE e MEINKE, 1958; DOWNS, 1968; GODFREY e DOWNS, 1971), baseada na reação gama-nêutron. Dessas fontes, as de maior interesse têm sido as de $^{241}\text{Am-Be}$ e ^{252}Cf , devido às meias-vidas de 458 e 2,65 anos. A fonte de $^{226}\text{Ra-Be}$ (1620 anos) tem sido abandonada devido à sua alta taxa de emissão de raios gama, e a de $^{124}\text{Sb-Be}$ devido à sua curta meia-vida (60 dias).

As mais conhecidas áreas de aplicação da análise por ativação são a exploração mineral e aplicações industriais. Vários trabalhos têm sido publicados nestas áreas e alguns podem ser citados.

MEINKE e ANDERSON (1953) determinaram ródio, prata e índio em minérios e ligas utilizando uma fonte de 25 mg de $^{226}\text{Ra-Be}$ ($3,25 \times 10^5 \text{ n.s}^{-1}$), enquanto que CHRISTEL e LJUNGGREN (1965) utilizaram uma fonte

de 0,5 Ci de $^{239}\text{Pu-Be}$ ($1,06 \times 10^6 \text{ n.s}^{-1}$) para a análise de ferro em minérios. Em ambos os trabalhos as detecções dos raios gama emitidos pelos radioisótopos formados foram realizadas por espectrometria gama, com um cristal cintilador de NaI(Tl) .

Pelo uso de nêutrons rápidos emitidos por uma fonte de 3 Ci de $^{241}\text{Am-Be}$ ($6,6 \times 10^6 \text{ ns}^{-1}$), KUUSI (1968) determinou, por reações nucleares, nêutron, próton, a concentração de cobre, silício e alumínio em matérias primas da indústria metalúrgica.

SENFLE et alii (1970) efetuaram experimentos utilizando uma fonte de Cf-252 ($90 \mu\text{g}$, $2 \times 10^8 \text{ ns}^{-1}$) e um gerador de nêutrons (10^8 n.s^{-1}) para a análise de prata em minério por ativação "in situ" e detecção por espectrometria gama. Pela comparação dos resultados, concluiu que a fonte de Cf-252 apresentava mais vantagens de utilização.

Outro trabalho sobre prospecção mineral e ligas metálicas é o de ALAERTS et alii (1973), que usaram uma fonte de $^{226}\text{Ra-Be}$, com atividade de 1 Ci (10^7 n.s^{-1}) para análise de manganês em minérios e ligas de ferro-manganês. Minérios tipo pirolusita, contendo 30 a 50% de manganês e ligas ferro-manganês, contendo 80% de manganês, foram analisados com uma precisão de 0,1%. O tempo de irradiação foi de 20 minutos, seguido de 20 minutos de decaimento e 20 minutos de contagem em espectrômetro de raios gama monocanal.

AHMAD e MORRIS (1974) utilizaram uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$ com uma atividade de 1 Ci, com um fluxo térmico de $1,1 \times 10^4 \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, na determinação de prata, ródio, irídio e ouro em concentrados metálicos, e

CHACHARKAR e RAY (1976) determinaram disprósio em presença de manganês em amostras sintéticas, utilizando uma fonte de nêutron de $^{124}\text{Sb-Be}$ de 5,5 Ci ($5,5 \times 10^6 - 5,5 \times 10^7 \text{ n.s}^{-1}$).

Com o emprego de uma fonte de ^{252}Cf de aproximadamente 200 μg , com fluxo térmico de $2,1 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e um espectrômetro gama mono canal com cristal cintilador de NaI(Tl) , CARDOSO (1976) determinou a concentração de manganês em vários tipos de minérios e misturas, em 20 minutos de irradiação e 4 - 15 minutos de decaimento.

Para a determinação de estanho em cassiterita, ALAERTS et alii (1977) desenvolveram um método não destrutivo, onde a irradiação é feita por meio de uma fonte isotópica de nêutrons de 6,6 Ci de $^{227}\text{Ac-Be}$ (10^8 n.s^{-1}) e a análise é realizada em 4 horas, com uma precisão de 0,45%.

Com uma fonte de 24 μg de ^{252}Cf ($5,9 \times 10^7 \text{ n.s}^{-1}$), foi possível a determinação de vanádio em óleos por MEIER et alii (1977), sendo a detecção feita com um cristal de NaI(Tl) e o limite de detecção estimado em 1 ppm de vanádio.

Quando se utilizam fontes radioativas emissoras de nêutrons com baixo fluxo, torna-se necessário grandes quantidades de amostra a fim de se obter uma atividade razoável. Devido a esse fato, ocorrem efeitos de auto-absorção dos nêutrons emitidos pela fonte, auto-absorção e espalhamento da radiação gama emitida. RAO e SUDHAKAR (1977) empregaram uma fonte de 5 Ci de $^{241}\text{Am-Be}$, com um fluxo de $10^4 \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, para a análise de lantânio e cobre em amostras preparadas no laboratório e para minimizar os efeitos descritos acima utilizaram a padronização interna.

Na medicina, os reatores nucleares têm sido utilizados na análise por ativação neutrônica e, recentemente, as fontes radioisotópicas têm tido algumas aplicações devido às vantagens já comentadas e por poderem ser utilizadas nos laboratórios.

Com referência à utilização de reatores na análise por ativação, LIMA (1968) apresenta alguns aspectos importantes dessa técnica bem como algumas aplicações nas ciências biológicas e médicas. Com respeito às fontes isotópicas, vale a pena citar o trabalho desenvolvido por BODDY e GLAROS (1973), para a medida "in vivo" da concentração de fósforo no osso humano, utilizando para isso uma fonte de 1 Ci de $^{241}\text{Am-Be}$.

Quanto à agricultura, pode-se destacar alguns trabalhos de análise por ativação. Assim, a análise de fósforo, potássio, cloro, magnésio e silício em fertilizantes comerciais foi realizada por BODART e DECONNINCK (1977) utilizando-se um gerador de nêutrons rápidos com fluxo de $2 \times 10^{11} \text{ ns}^{-1}$, detector de Ge(Li) e um analisador multicanal, sendo a análise feita em uma hora, com uma precisão de 1%.

A análise dos teores totais de magnésio, manganês, alumínio e sódio em amostras de solo foi feita por DAS et alii (1974), irradiando as amostras num reator com um fluxo de nêutrons de $1,4 \times 10^9 \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e detectando-se, posteriormente, as radiações gama com um cristal de NaI(Tl).

Com referência a material vegetal, ZAGATTO (1974) determinou simultaneamente a concentração de alumínio, cloro, manganês, potássio e sódio em amostras de 40 mg de matéria seca de folhas de feijoeiro,

tendo utilizado para isso o reator do IPEN, com fluxo térmico de 5×10^{12} n.
 $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ e um detector de Ge(Li), acoplado a um analisador de pulsos multi
canal.

Ainda com respeito a fontes radioisotópicas, é interessan-
te citar o trabalho de PIETRUSZEWSKI et alii (1982). Com a colocação de
1,6 kg de ^{235}U (enriquecido a 93,4%) ao redor de 1,1 mg de ^{252}Cf , obteve-
se um fator de multiplicação de 25 vezes, e com isto foi possível irradi
ar amostras em um fluxo de 2×10^8 n. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, determinando-se cloro, bromo
e iodo simultaneamente em vários materiais fotográficos.

3.2. Análise por fluorescência de raios X

O método de raios X tem se desenvolvido bastante, especial
mente para estudos ambientais e biológicos.

Equipamentos comerciais, com tubo de raios X como fonte de
excitação e o sistema de detecção composto de um espectrômetro de difra-
ção e um contador proporcional, tem sido muito utilizado em análises por
fluorescência de raios X.

Ultimamente, o desenvolvimento de detectores semiconduto-
res de raios X e a disponibilidade de aceleradores de partículas, tem tor-
nado possível o desenvolvimento de novas técnicas e aplicações.

Das aplicações da fluorescência de raios X por dispersão de
comprimento de onda, podem-se citar vários trabalhos, entre eles o desen-

volvido por LAZAR e BEESON (1958) para a determinação de cobre e molibdênio em cinzas de tecido vegetal, utilizando um tubo de raios X como fonte de excitação e um cristal de fluoreto de lítio na difração e um cristal cintilador para a detecção e medida dos raios X difratados. Com esta mesma metodologia, BRANDT e LAZAR (1958) determinaram a concentração de Mn, Co, Zn e Mo em material seco de plantas.

ALEXANDER (1965) desenvolveu um método para a determinação de Ca, K, Cl, S e P em tecidos biológicos secos, fluidos e extratos orgânicos de tecidos, usando um tubo de raios X com alvo de tungstênio para irradiar a amostra, um cristal EDDT (ethylenediamine dextrotartrate) e um contador proporcional para a detecção e medida dos raios X.

A determinação de Fe e Mn em concreções e solos, usando fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, utilizando um tubo de raios X com alvo de platina, um cristal de fluoreto de lítio e um contador proporcional foi feita por BARNHISEL et alii (1969), enquanto que SMID et alii (1972) determinaram a distribuição de potássio em folhas de milho, usando um tubo de raios X com alvo de titânio, um cristal de difração PENTA e um detector proporcional na detecção dos raios X difratados.

SMITH et alii (1977) analisaram os elementos minerais (K, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn) em madeira, utilizando um tubo de raios X para excitação de amostra. Para os elementos K e Ca foi utilizado um cristal de difração PET (pentaeritrol) e um detector proporcional, enquanto que para os outros elementos foi utilizado um cristal de fluoreto de lítio e detector por cintilação de NaI(Tl).

Com o desenvolvimento dos detectores semicondutores, estes vieram a substituir os cristais de difração e novas aplicações da fluorescência de raios X foram realizadas, como a descrita por GIUAQUE et alii (1973), onde é discutida a sensibilidade e precisão na análise de elementos traços, para concentrações de 1 ppm ou menos, utilizando-se um tubo de raios X para irradiação das amostras de origem biológica, geológica e de filtros de ar.

As aplicações da análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica teve um grande avanço com o desenvolvimento dos detectores semicondutores, pois segundo KATSANOS (1980) a detecção dos raios X é muito mais eficiente com estes detectores do que com o espectrômetro de difração, mas há uma perda quanto à resolução.

BURKHALTER (1969) estudou a sensibilidade para a análise de prata em sílica usando fontes radioisotópicas, analisador monocanal e detectores de cintilação de NaI(Tl) e CHAN e JONES (1970) efetuaram a determinação quantitativa de enxofre, cloro, potássio, cálcio, escândio e titânio em soluções aquosas por espectrometria fluorescente com excitação radioisotópica (^{55}Fe) e dispersão de energia com detector semicondutor e compararam esta técnica com a espectrometria de raios X convencional de difração.

HARRISON e KENNA (1972) utilizaram a espectroscopia de raios X por dispersão de energia para identificação qualitativa de ligas de Pb/Sn, Ag/Au e Zn/Cu. A excitação das amostras foi realizada com fontes de ^{241}Am e ^{109}Cd e a detecção com um semicondutor de Si(Li).

RHODES (1971) descreveu as técnicas e as aplicações de analisadores radioisotópicos portáteis de raios X. As fontes radioativas seladas, acopladas a equipamentos de detecção com cristal cintilador de NaI(Tl), operados a bateria, com vida de 10 a 100 horas e pesando 5,5 kg, permitem a análise quantitativa de alguns elementos pré-selecionados, do Ca ao U, ao nível de concentração 0,01 a 100%.

Para a análise simultânea de elementos de número atômico entre 30 e 78, NEEF et alii (1972) desenvolveram um arranjo especial, utilizando fontes radioativas de 45 mCi de ^{241}Am e de 500 mCi de ^{170}Tm e detector semiconductor de Ge(Li), dando especial ênfase à sensibilidade dessa técnica.

GARCIA AGUDO e SANTOS (1974) discutem a possibilidade do emprego de um aparelho portátil com excitação com ^{109}Cd e detecção com um cristal NaI(Tl) na determinação de cobre em diversas matrizes minerais e TAQUEDA (1975) amplia esta técnica para a determinação de manganês e ferro.

KULKARNI e PREISS (1975) descreveram um método de fluorescência de raios X com excitação por uma fonte radioativa de 7 mCi de ^{109}Cd e um detector semiconductor de Si(Li), na detecção quantitativa dos raios X característicos de 9 elementos, do Ti ao Zr, na análise de amostras de sedimentos de lagos. Os autores comparam os resultados com aqueles obtidos no método de absorção atômica e ressaltam o fato de que no método de raios X não há necessidade da digestão ou outros tratamentos químicos da amostra.

Usando coprecipitação química e espectroscopia por fluo-

rescência de raios X por energia dispersiva, PRADZYNSHI et alii (1975) de terminaram selênio ao nível de 0,6 a 50 ppb em água em presença de elementos de transição, usando uma fonte de ^{238}Pu com atividade de 100 mCi. A relativa rapidez e economia deste método torna-o adequado para aplicações em monitoração ambiental.

A determinação simultânea de alguns parâmetros hemodinâmicos, como volume do sangue e tempo de circulação em coelhos foi feita por CESAREO et alii (1975), empregando a técnica radioisotópica da fluorescência de raios X. Uma solução de iodo não radioativa é injetada intravenosamente e sua concentração em amostras de sangue coletadas é determinada pela medida dos raios X característicos emitidos pelo iodo, excitado por uma fonte radioativa de 10 mCi de ^{238}Pu e medidos por um contador proporcional.

FLORKOWSHI et alii (1977) determinaram a concentração dos elementos Ca, Fe, Zn, Pb, Rb, Sr e S em cinzas de plantas pelo método da dispersão de energia dos raios X. O sistema de medida consiste de um detector de Si(Li), acoplado a um analisador multicanal, sendo a excitação feita com fontes de ^{109}Cd e ^{55}Fe .

KUMPULAIMEN (1980) efetuou a análise de urânio a níveis traços em amostras geológicas por fluorescência dos raios X, utilizando um detector semiconductor de Ge(Li) e excitação radioisotópica com uma fonte de 7 mCi de ^{57}Co , enquanto que YAKUBOVICH et alii (1980) determinaram Pb, Cu e Zn em minérios e minerais usando uma fonte de ^{109}Cd e um detector de Si(Li), enquanto que PAREKH (1981) utilizou o mesmo tipo de detector, mas excitação com tubo de raios X, na avaliação da concentração de

K, Mn, Fe, Zn e Pb em solos e sedimentos de lagos.

Utilizando uma fonte anular de ^{238}Pu , de 20 mCi, emissora de radiações eletromagnéticas na faixa de 12-17 keV, colocada diretamente sobre o detector de Si(Li), foi possível a análise de Ca, K, Mn, Fe, Cu e Zn em águas residuárias de uma indústria produtora de ácido cítrico por HAVRÁNEK et alii (1982).

4. MATERIAIS

4.1. Instrumentação nuclear

Na análise por fluorescência de raios X, utilizou-se um detector semiconductor de Si(Li), com janela de berílio de espessura de 1 mil ($= 25,4 \mu\text{m}$), modelo 7016-06180, marca ORTEC, ligado a uma fonte de alta voltagem, marca ORTEC, modelo 456 e a um pré-amplificador de pulsos, marca ORTEC, modelo 117A.

Os pulsos são então dirigidos a um amplificador de pulsos marca ORTEC, modelo 716A, e depois a um analisador de pulsos multicanal, marca NORTHERN ECON II, com 1024 canais analisadores.

Na análise por ativação, o equipamento é composto de um conjunto selado, modelo 12SW 12W 4/3, fabricado pela Harshaw Chemical Co. constituído de um cristal cintilador NaI(Tl) de 3 x 3 polegadas, tipo poço (1 polegada de diâmetro e $2 \frac{3}{16}$ polegadas de profundidade) e uma válvula fotomultiplicadora RCA tipo 8054;

Divisor de tensão e pré-amplificador, marca ORTEC, modelo

266;

Fonte de alta voltagem, marca ORTEC, modelo 456;
Amplificador, marca ORTEC, modelo 490B, e
Analisador multicanal, marca NORTHERN, modelo NS-633, com
1024 canais analisadores.

Nas duas técnicas empregou-se ainda uma impressora de dados, marca Teletype, e um registrador gráfico (fotografia 1). A descrição detalhada da blindagem do conjunto detector encontra-se em SARTI (1980), NASCIMENTO Fº (1984) e SARTI e NASCIMENTO (1983).

4.2. Fonte de Califórnio-252

A fonte de Cf-252 produzida pela E.I. du Pont de Nemours e Company - Atomic Energy Division Savannah River Laboratory, é duplamente capsulada em aço inox, tendo externamente uma forma cilíndrica de 9,6 cm de altura por 3,05 cm de diâmetro externo. Na parte superior, há uma haste de 7,0 cm de altura, terminando em uma argola de 1,28 cm de diâmetro externo. Um desenho esquemático dessa fonte é apresentado na Figura 15.

A atividade nominal dessa fonte, em junho de 1983, era de 11,3 mCi, com uma massa de 21,1 µg de Cf-252, tendo uma taxa teórica de emissão de $4,85 \times 10^7$ nêutrons por segundo.

4.3. Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Cf-252

No centro de um recipiente cilíndrico de 72 cm de altura e 43 cm de diâmetro, foi colocado um tubo de polipropileno na posição verti



FOTOGRAFIA 1 - Sistema de blindagem e equipamento nuclear utilizado na detecção das radiações gama emitidas pelos radioisótopos produzidos na análise por ativação neutrônica.

cal para receber posteriormente a fonte de Cf e preenchido este recipiente com parafina até a altura de 60 cm. Essa parafina serve como moderador dos nêutrons rápidos emitidos pela fonte de Cf-252 e também como blindagem. Além desse tubo plástico central, foram ainda colocados mais 3 tubos de polipropileno ao redor, para a colocação das amostras a serem irradiadas. Um desenho esquemático desse sistema é apresentado na Figura 16 e a fotografia 2 mostra este sistema.

4.4. Fonte de Amerício-241

O Am-241, com meia-vida de 433 anos, emite radiações gama e alguns raios X, como pode ser visto na Tabela 3. Dessas radiações eletromagnéticas emitidas, a principal é a de 59,5 keV, com uma alta intensidade de emissão em relação às outras radiações.

A fonte de Am-241 utilizada, fabricada pela The Radiochemical Centre-Amersham, Inglaterra, tinha atividade nominal de 100 mCi, em fevereiro de 1980: Essa fonte, em forma de disco, tem um diâmetro efetivo de 7,6 mm e um total de 10,8 mm, sendo 6,0 mm a sua altura.

A Figura 17 apresenta o esquema dessa fonte, e na Figura 18 é apresentado o espectro de emissão desse tipo de fonte medido com um detector semicondutor de Si(Li). Deve ser notado que nesse espectro aparece somente o raio γ de 59,5 keV, sendo as demais radiações absorvidas pela própria fonte e pela janela de aço inoxidável.

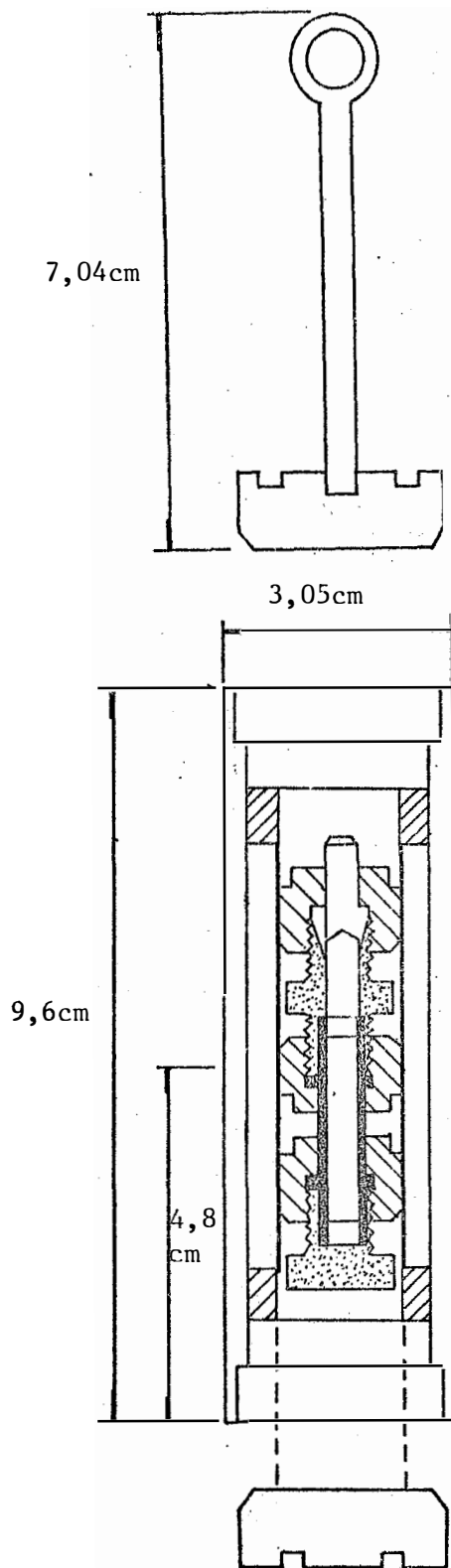
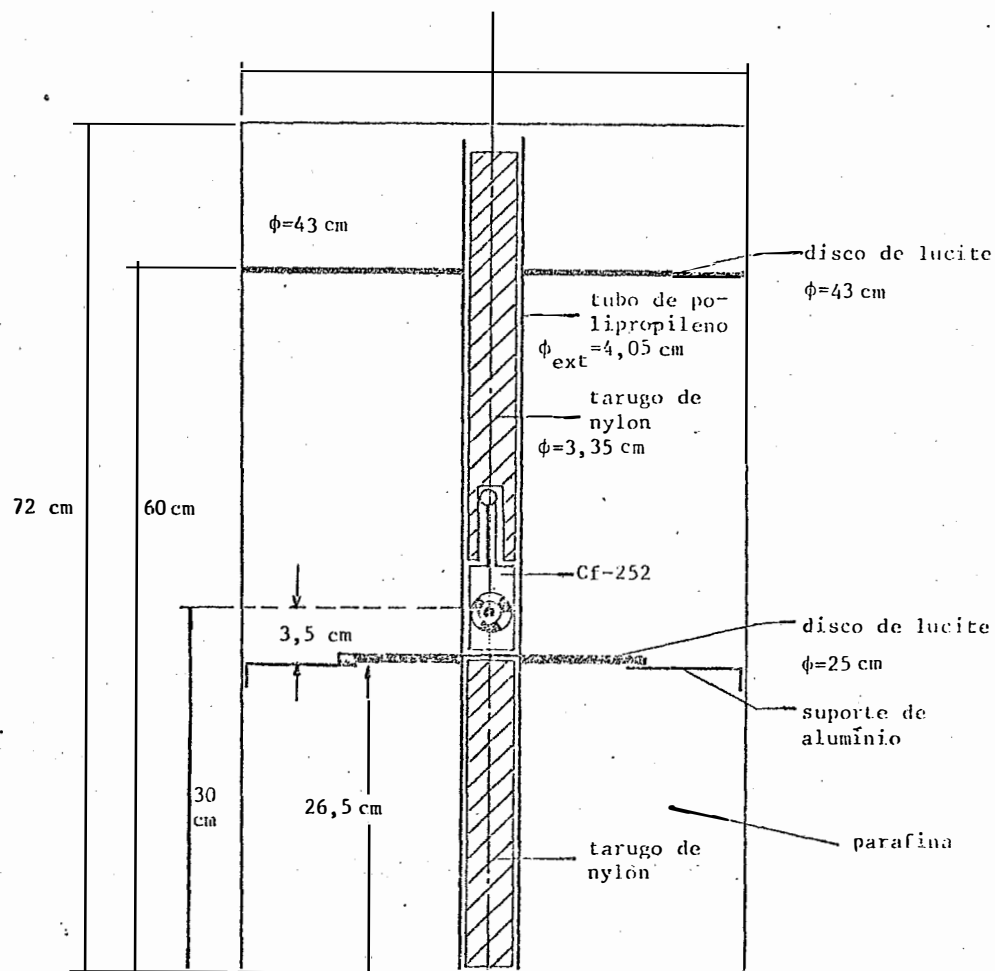


FIGURA 15 - Desenho esquemático do recipiente de aço inoxidável, contendo a fonte de Cf-252.



Vista de Cima

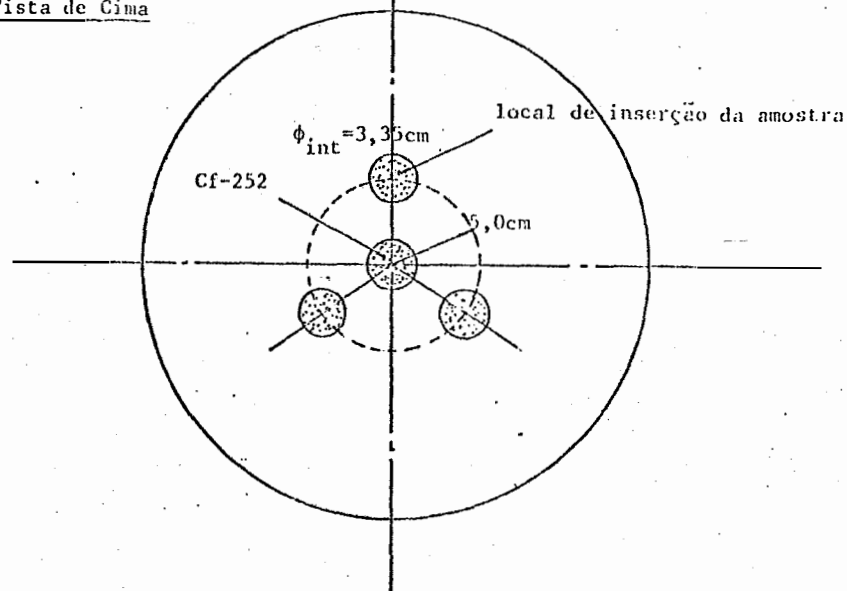
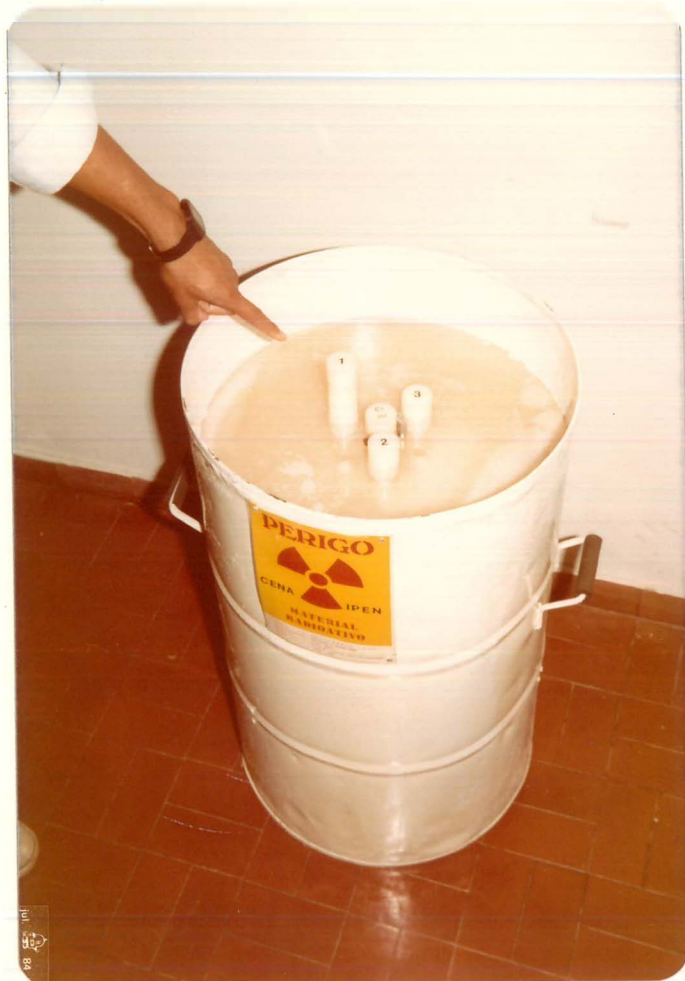


FIGURA 16 - Desenho esquemático do sistema de irradiação e blindagem da fonte de Cf-252.

A

B



FOTOGRAFIA 2 - Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Cf-252, utilizado na análise por ativação neutrônica (A), com detalhe de introdução da amostra (B) - vide Figura 16.

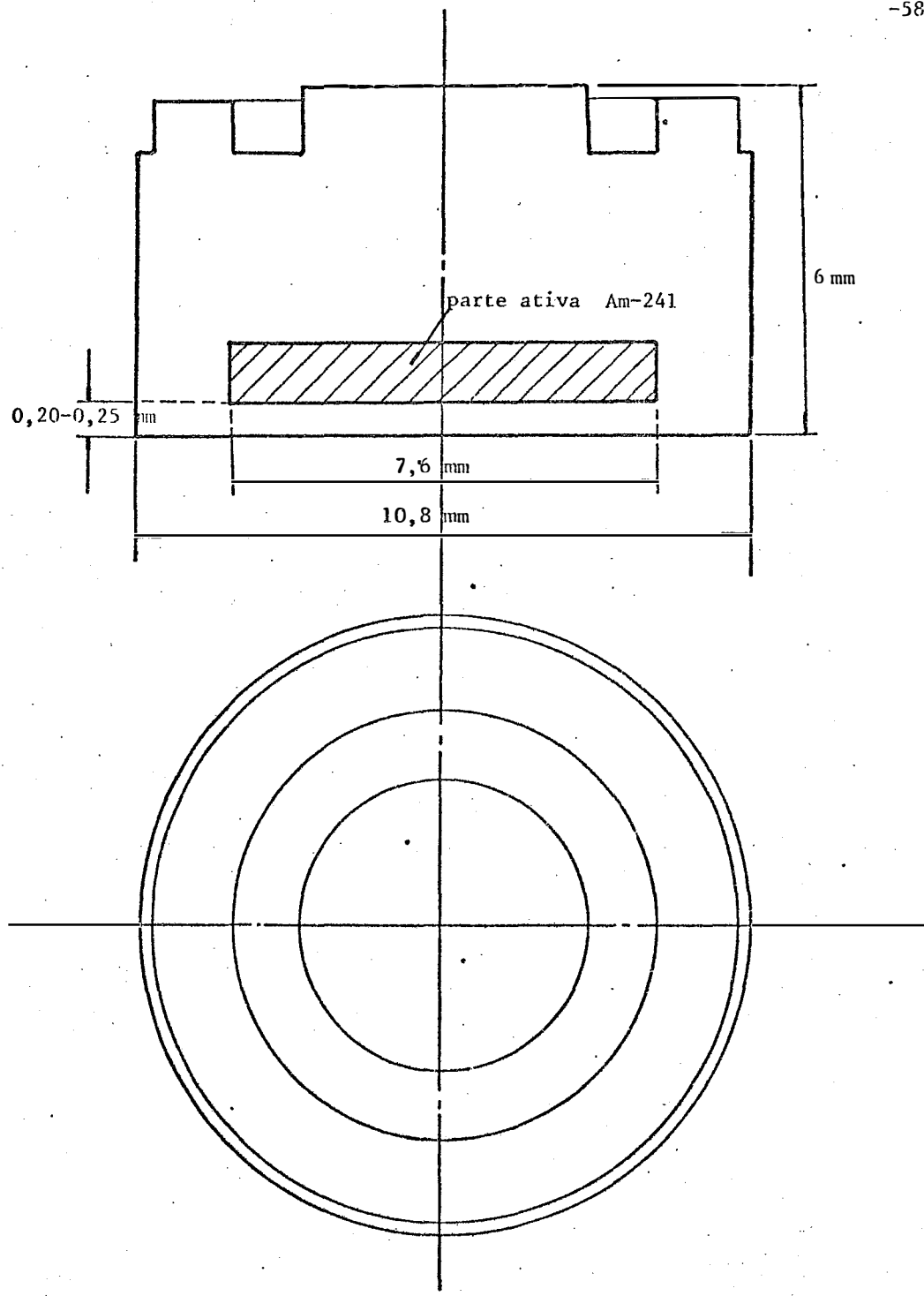


FIGURA 17 - Desenho esquemático da fonte de Am-241 (dimensões em milímetros).

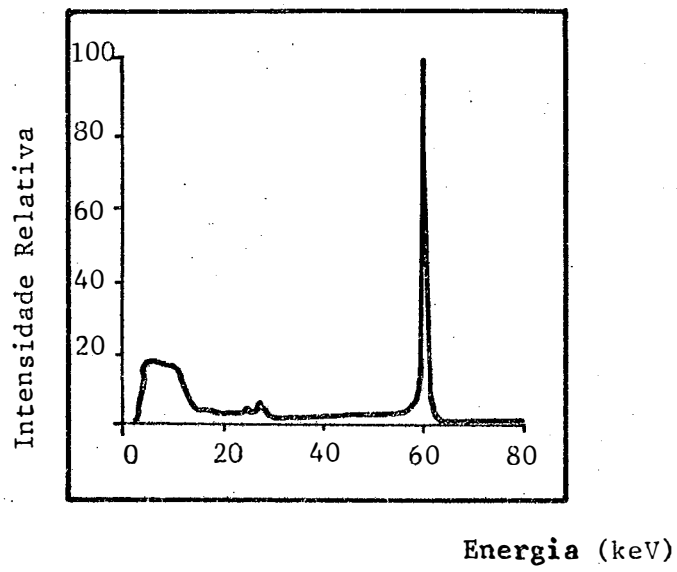


FIGURA 18 - Espectro de emissão da fonte de Am-241.

TABELA 3 - Propriedades nucleares do Am-241 (LEDERER et alii, 1967).

Meia-Vida (anos)	Tipo de Decaimento	Fóton Emitido	
		keV	%
433	α	11,9 raios X-L do Np	0,79
		13,9 raios X-L do Np	13,5
		17,8 raios X-L do Np	18,4
		20,1 raios X-L do Np	5,0
		26,3 raios γ	2,5
		59,5 raios γ	35,3

4.5. Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Am-241

Muitas vezes, os raios X da camada K ou L dos elementos constituintes da blindagem são excitados pelos raios γ emitidos pelo amé
rício, podendo aparecer nos resultados das análises.

O raio γ de 59,5 keV do Am-241 pode retirar os elétrons da camada L do chumbo e este emitir os raios X L com energias de 10,50 keV ($L\alpha$); 12,62 keV ($L\beta$) e 14,76 keV ($L\gamma_1$). O chumbo da blindagem pode con
ter ainda antimônio e da mesma forma este pode emitir raios X K com energias
de 26,23 keV ($K\alpha$), 29,72 keV ($K\beta_1$) e 30,39 keV ($K\beta_2$), conforme mos
tra a Figura 43a.

Para maior clareza do espectro, estes picos devem ser eliu

minados e isto pode ser feito colocando-se lâminas de elementos de menor número atômico, com a finalidade de absorver os raios X do chumbo e do antimônio. O cobre foi o elemento escolhido, devido à disponibilidade da lâmina no mercado e ao baixo custo.

No entanto, o raio γ do amerício e/ou os raios X L do chumbo, podem retirar os elétrons da camada K do cobre, cuja energia de ligação é 8,98 keV, produzindo os raios X característicos do cobre, de energia 8,04 keV ($K\alpha$) e 8,90 ($K\beta$), respectivamente. Para absorver esses raios X foi então utilizada uma lâmina de alumínio.

O sistema de irradiação construído tem uma forma cilíndrica de 97,5 mm de altura, 56,0 mm de diâmetro externo e 42 mm de diâmetro interno, conforme pode ser visto na Figura 19. O material utilizado foi o chumbo, com 7 - 9 mm de espessura, revestido internamente com uma parede de 0,36 mm de Cu e 0,1 mm de Al.

A parte superior da blindagem pode ser removida para inserção de amostra sob um suporte de plástico, próximo à fonte radioativa. Na parte inferior desse cilindro, foi feito um furo de 4,76 mm de diâmetro, com revestimento de 0,3 mm de Al, permitindo a passagem dos raios X emitidos pelos elementos constituintes da amostra. Nessa parte inferior há ainda um encaixe de 32 mm de diâmetro, permitindo a colocação de todo o conjunto sobre o sistema detector de Si(Li). (fotografia 3)

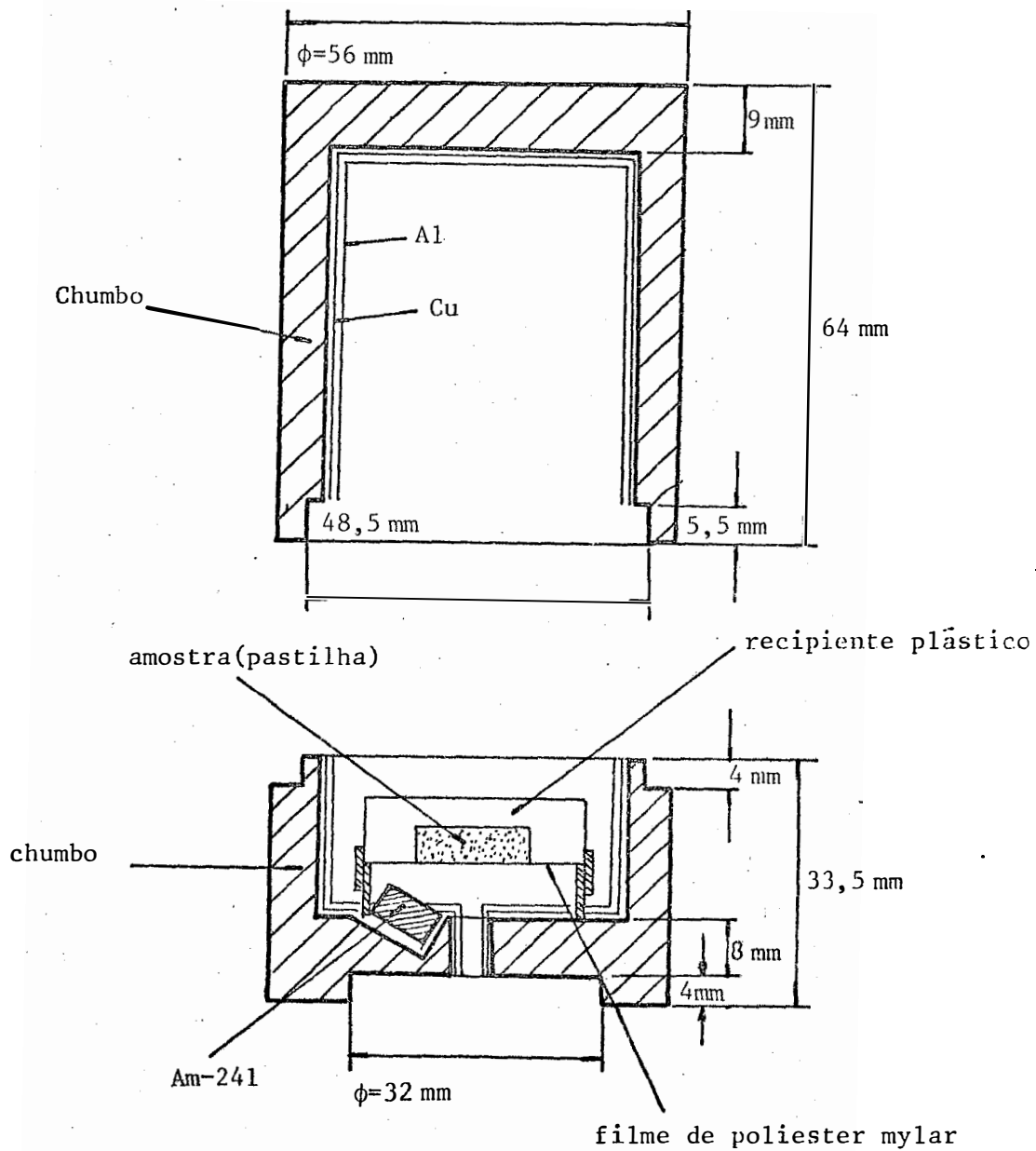


FIGURA 19 - Desenho esquemático do sistema de irradiação e blindagem da fonte de Am-241.



FOTOGRAFIA 3 - Sistema de irradiação e blindagem da fonte de Am-241 utilizado na análise por fluorescência de raios X, estando removida a parte superior para introdução da amostra - vide Figura 19.

4.6. Amostras para análise

Foram utilizadas 13 amostras de suplemento mineral, obtidas na Seção de Nutrição Animal, da Divisão de Ciências Animais do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. As amostras foram trituradas em almofariz de porcelana, para melhor homogeneidade.

5. MÉTODOS

5.1. Escolha do tipo de cristal cintilador

Na análise por ativação, normalmente é utilizado o detector semiconductor de Ge(Li) ou o cristal cintilador de NaI(Tl), tipo plano. Com referência a este último detector, o tipo plano é normalmente utilizado devido ao fato que o outro tipo (poço) apresenta um número maior de picos para um mesmo radioisótopo, pois pode ocorrer com o cristal tipo poço um número maior de interações com a radiação gama, como o pico soma de 2 raios gama, pico soma de aniquilação, escape simples e duplo. Em resumo, com o cristal plano obtém-se um espectro de pulsos mais "limpo", permitindo uma mais fácil identificação da energia dos raios γ detectados e conseqüentemente dos radioisótopos formados.

Por outro lado, o cristal cintilador de NaI(Tl) tipo poço, apresenta uma maior eficiência de detecção de raios γ que o cristal tipo plano de mesmas dimensões, pois no cristal tipo poço, a amostra é praticamente envolta pelo detector, enquanto que no cristal plano a amos-

tra fica distante do detector.

Devido a esse antagonismo entre espectro "limpo" e eficiência de detecção, foi efetuado a detecção de vários radioisótopos de interesse para se ter subsídios na escolha do tipo de cristal a ser utilizado na análise. Para isso, amostras contendo isoladamente Na, K, Mn, Cu, I e Ba foram irradiadas e, posteriormente, detectadas.

5.2. Seleção de regiões de interesse nos espectros de pulsos

Através de testes preliminares feitos com várias amostras notou-se que em irradiações longas (24 horas) eram perceptíveis nos espectros de pulsos, os raios γ de 1,37; 0,85 e 0,51 MeV emitidos pelo Na-24, Mn-56 e Cu-64, respectivamente.

Desse modo, foram irradiadas amostras padrões, contendo isoladamente esses elementos para melhor seleção das regiões de detecção e posterior cálculo das áreas sob os picos. Além desses elementos, (Na, Mn e Cu) foram irradiadas amostras contendo isoladamente outros elementos como I e Ba, na expectativa de que em algumas amostras pudessem ser produzidos o I-128 e o Ba-139. As características físicas desses radioisótopos possíveis de serem produzidos na análise por ativação, são apresentadas na Tabela 4.

Na análise por fluorescência de raios X, também testes preliminares indicaram a presença de vários elementos, e na Tabela 5 são apresentadas as energias dos raios X $K\alpha$ e $K\beta$, além da energia de absorção

TABELA 4 - Características físicas dos principais radioisótopos detectados na análise por ativação neutrônica (LEDERER *et alii*, 1967; HEATH, 1972).

Radio- isó- topo	Meia Vida (T)	Raio Gama			Seção de Choque (σ , barn)
		E_{γ} (MeV)	Intensidade	f (%) [*]	
<u>Na-24</u>	15,0h	1,368	100	100	0,525
		2,754	100		
		3,850	0,09		
<u>Mn-56</u>	2,58h	0,847	99	100	13,3
		1,811	29		
		2,113	15		
		2,523	1,2		
		2,657	0,7		
<u>Cu-64</u>	12,9h	0,511	38	69	4,51
		1,348	0,5		
<u>I-128</u>	25min	0,441	14	100	5,6
		0,528	1,4		
		0,743	0,2		
		0,969	0,3		
<u>Ba-139</u>	83min	0,166	23	71,66	0,55
		1,43	0,4		

*abundância isotópica relativa.

TABELA 5 - Características físicas dos principais elementos detectados na análise por fluorescência de raios X (LEDERER et alii, 1967).

Elemento	K_{abs} (keV)	$K\alpha$ (keV)	$K\beta_1$ (keV)	$K\beta_2$ (keV)
Cálcio	4,04	3,69 (100)	4,01 (12)	-
Ferro	7,11	6,40 (100)	7,06 (11)	-
Cobre	8,98	8,04 (100)	8,90 (11)	-
Zinco	9,66	8,63 (100)	9,60 (12)	-
Antimônio	30,49	26,23 (100)	29,72 (18)	30,39 (3)
Iodo	33,16	28,46 (100)	32,29 (18)	33,02 (4)
Bário	37,41	32,00 (100)	36,38 (18)	37,25 (4)

Os valores entre parênteses se referem à intensidade de emissão.

da camada K.

5.3. Condições analíticas na análise por ativação

As amostras foram irradiadas por aproximadamente 24 horas, esperou-se então cerca de 1 hora para se iniciar a detecção. Este tempo de resfriamento foi necessário para que os radioisótopos de meia-vida curta decaíssem, eliminando-se, desta forma, a interferência destes nos espectros dos radioisótopos de meia-vida longa.

Para confirmação de que o raio γ detectado pertence a um dado radioisótopo, foram feitas outras detecções, com diferentes tempos de resfriamento e, com isso, foi possível calcular a meia-vida do radioisótopo detectado. Desse modo, foram feitas em média 6 detecções para cada amostra, com intervalo de 1 a 5 horas nas 4 primeiras detecções, sendo as 2 últimas detecções realizadas 24 horas após o término da irradiação.

Quanto ao tempo de detecção, foi utilizado, em média, 800 s nas 3 primeiras detecções, 2000 s na quarta detecção e nas 2 últimas detecções, 4000 s.

Foram tomadas aproximadamente 4 g de cada amostra, colocadas em frascos de polietileno de 5,7 cm de altura e 1,3 cm de diâmetro externo, com espessura de parede de 1 mm. O frasco contendo a amostra foi então inserido, com auxílio de um fio de nylon amarrado à tampa do frasco, em um tubo vertical de polietileno e este, então, inserido junto à fonte de nêutrons. Sobre o frasco foi, então, colocado um tarugo de nylon para

evitar a saída de nêutrons, conforme pode ser visualizado na Figura 16.

5.4. Condições analíticas na fluorescência de raios X

Quando se tomam quantidades crescentes de amostra, a taxa de contagem tende a aumentar linearmente, mas pode ocorrer o efeito da auto-absorção dos raios X produzidos, limitando a taxa de contagem a um certo valor máximo.

A fim de se verificar os fatos descritos acima, foi utilizada uma amostra de suplemento mineral com alto teor de iodo e colocada para análise em duas formas diferentes: em pó e em pastilhas.

Tomaram-se quantidades crescentes da amostra, até 6,5 g, colocando diretamente o material em pó em um recipiente plástico cilíndrico de 2,45 cm, sobre um filme (Polyester Mylar film, 0,00015"). Para a confecção das pastilhas, foram utilizadas até 5 g da amostra e, através de uma prensa manual, foram obtidas pastilhas com diâmetro de 1,53 cm.

Em seguida, as amostras foram colocadas para análise no sistema já descrito no item 4.5 (Figura 19). A medida da taxa de contagem foi efetuada na região do fotopico, selecionada anteriormente através do levantamento do espectro do iodo.

Com estes dados, relacionou-se a taxa de contagem com a massa ou densidade superficial da amostra, para se verificar a influência da forma e espessura da amostra.

Com referência ao iodo, observou-se claramente um aumento da taxa de contagem com a espessura da amostra, até um certo valor de saturação, tanto para o material em pó como em pastilhas. Portanto, para a análise do iodo e outros elementos de número atômico próximos deve ser utilizada uma amostra espessa.

Devido a isto, visando a análise de elementos de número atômico alto (ao redor do iodo), foram feitas pastilhas de 3 g, dando uma densidade superficial de $1,63 \text{ g.cm}^{-2}$.

As amostras em seguida foram levadas para análise no sistema descrito no item 4.5 (Figura 19), utilizando-se 10 minutos como tempo de detecção dos raios X produzidos.

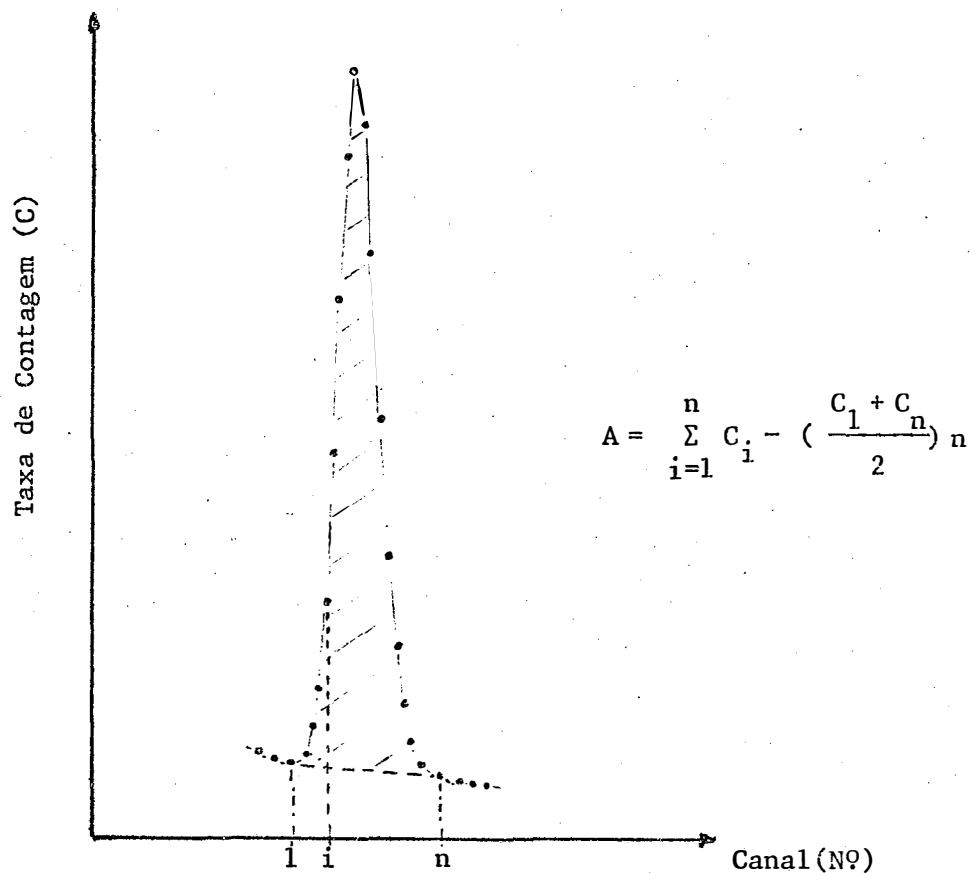
5.5. Determinação da atividade

A atividade dos radioisótopos presentes nas amostras foi determinada através do cálculo da área sob o fotopico de cada radioisótopo no espectro de pulsos obtida para cada amostra. Esta área foi calculada pelo método de COVEL (1959), onde é feito um desconto da área do trapézio sob a curva, referente à região Compton produzida pelos raios gama de maior energia. A área foi calculada, então, pela expressão:

$$A = \sum_{i=1}^n C_i - \left(\frac{C_1 + C_n}{2} \right) n \dots\dots\dots (1)$$

onde: A = atividade ou taxa de contagem do radioisótopo (cpm); C = conta

gem acumulada no canal do fotopico (cpm), e i = número do canal do fotopico = 1, 2, 3, ... n, conforme mostra a figura abaixo.



5.6. Correção da atividade na análise por ativação

A atividade ou taxa de contagem calculada no item anterior deve sofrer duas correções: uma devido ao tempo de resfriamento e outra devido ao tempo de irradiação.

A correção devido ao tempo de resfriamento foi feita calculando-se a atividade de cada radioisótopo no final da irradiação, ou seja, para o tempo de resfriamento $t_r = 0$.

Conforme já visto (item 2.1), a equação $A' = A e^{-0,693t_r/T}$

representa o decaimento radioativo da atividade A' , em função do tempo de resfriamento t_r , sendo A a atividade no final da irradiação ($t_r=0$). Aplicando-se o logaritmo neperiano na equação acima, obtém-se:

$$\ln A' = \ln A - \frac{0,693t_r}{T}$$

sendo que essa expressão pode ser comparada à equação da reta ($y=a+bx$), onde o coeficiente escalar equivale a $\ln A$. Desse modo, a atividade (A) ao final da irradiação pode ser obtida através da regressão linear entre o logaritmo neperiano da atividade em função do tempo de resfriamento.

$$A = e^a$$

onde a = coeficiente escalar da regressão linear.

Deve ser lembrado que as amostras não foram irradiadas todas pelo mesmo tempo, havendo a necessidade da segunda correção. Essa correção devido ao tempo de irradiação, foi feita como se todas elas tivessem sido irradiadas por 24 horas e para isto foram utilizadas as meias vidas dadas na Tabela 4.

5.7. Determinação da meia-vida

O cálculo da atividade de um radioisótopo, baseada na região do fotopico de interesse, pode levar a erros, pois nessa região pode se encontrar dois raios gama de energias próximas, pertencentes a dois radioisótopos de dois elementos químicos. Este erro pode ser eliminado

determinando-se a meia-vida do radioisótopo emissor de raios γ na região de interesse. Conforme visto no item anterior, o coeficiente angular (b) da regressão linear entre o logaritmo neperiano da atividade em função do tempo de resfriamento é equivalente a:

$$b = - \frac{0,693}{T}$$

e, assim:

$$T = - \frac{0,693}{b}$$

5.8. Análises químicas

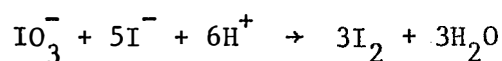
A fim de se comparar os resultados da análise por ativação e fluorescência de raios X com os métodos químicos convencionais, foi feita uma digestão nitro-perclórica de 0,5 g das amostras e, a seguir, foi feita a análise de K e Na por fotometria de chama; os mesmos extratos foram utilizados na espectrometria de emissão atômica de leitura direta com excitação por plasma de argônio induzido, para a determinação de Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, B, Al e Ba (ZAGATTO et alii, 1981).

O iodo pode ser encontrado em duas formas: iodato (IO_3^-) ou iodeto (I^-), sendo que para cada uma dessas formas deve-se empregar métodos químicos diferentes.

Nas amostras a serem analisadas, não se tinha conhecimento sobre a forma de iodo empregada, por isso, procurou-se estudar os mé-

todos químicos, tanto para análise de iodato como para iodeto. Dentre os vários métodos estudados, o que apresentou melhores condições de ser empregado foi o descrito por MARCZENKO (1976).

No caso do iodo na forma iodato, há necessidade de sua conversão em iodo livre (I_2) e, para isso, adiciona-se uma solução de iodeto de potássio. Em meio ácido, ocorre a reação:



Após essa conversão, adiciona-se uma solução de amido, havendo a formação por adsorção de um complexo azul amido-iodo. A absorvância da solução é, então, medida colorimetricamente a 590 nm, sendo proporcional à concentração de iodato original.

Se o iodo estiver presente na amostra na forma de iodeto (I^-), há necessidade de sua oxidação a iodato (IO_3^-), a qual é feita utilizando-se uma solução de água de bromo e o excesso de bromo eliminado através da adição de uma solução de fenol. Após a oxidação de iodeto a iodato, segue-se o procedimento já descrito acima para iodato.

Para a determinação de iodo, a 0,5 g de amostra foi adicionado 100 ml de H_2SO_4 0,05N, e levado para agitação por trinta minutos e, após isso, foi feita a filtração. Algumas amostras apresentavam um extrato azulado, interferindo no método analítico, enquanto outras apresentavam uma turbidez, dificultando também a análise. Além disso, foi realizada uma série de análises das amostras e de soluções padrões, mas o método descrito por MARCZENKO (1976) apresentou uma baixa reprodutibi-

lidade, com uma grande variação dos resultados e, devido a esses fatos, não foi feita uma análise química para o iodo nas amostras.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Escolha do tipo do cristal cintilador.

Com as contagens obtidas com as amostras contendo isoladamente os elementos Na, K, Mn, Cu, I e Ba, de acordo com o item 5.1, foram construídos os espectros de pulsos dos radioisótopos: Na-24, K-42, Mn-56, Cu-64, I-128 e Ba-139. Para melhor visualização dos dados, os espectros obtidos com os cristais plano e poço foram normalizados, tomando-se como 100% a maior taxa de contagem obtida no fotopico do raio gama de maior intensidade de emissão.

Para o K-42, I-128 e Ba-139, os espectros de pulsos obtidos com os dois cristais têm a mesma forma, apresentando o mesmo número de picos, pois esses radioisótopos são emissores de um único raio gama (K-42, Figura 20) ou emitem dois raios gama, sendo um deles de intensidade de bastante reduzida (I-128 e Ba-139, Figura 21 e 22).

Para esses três radioisótopos, é indiscutível que a melhor escolha recaia sobre o cristal tipo poço, devido à sua maior efici-

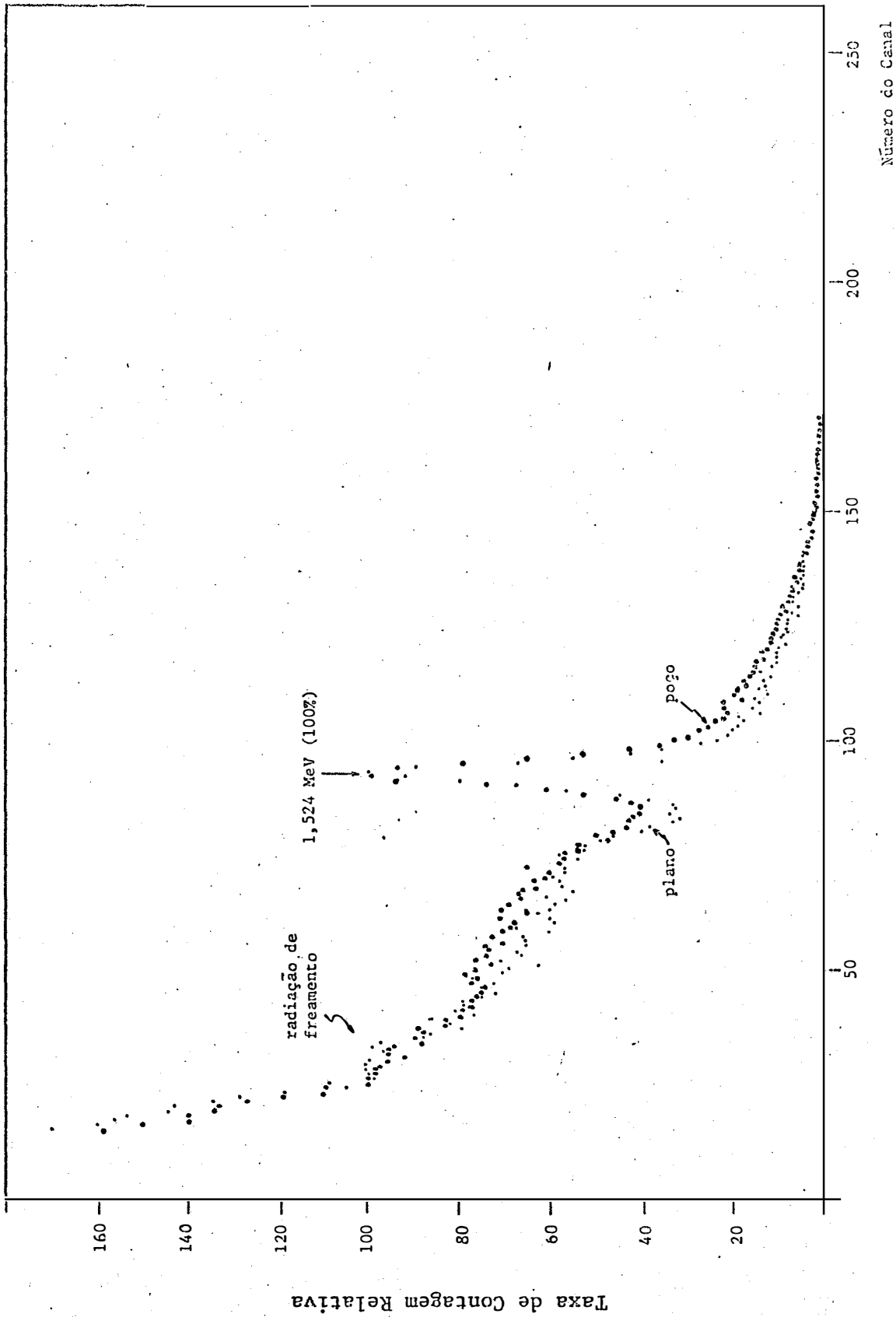


FIGURA 20 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do K-42, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e piano.

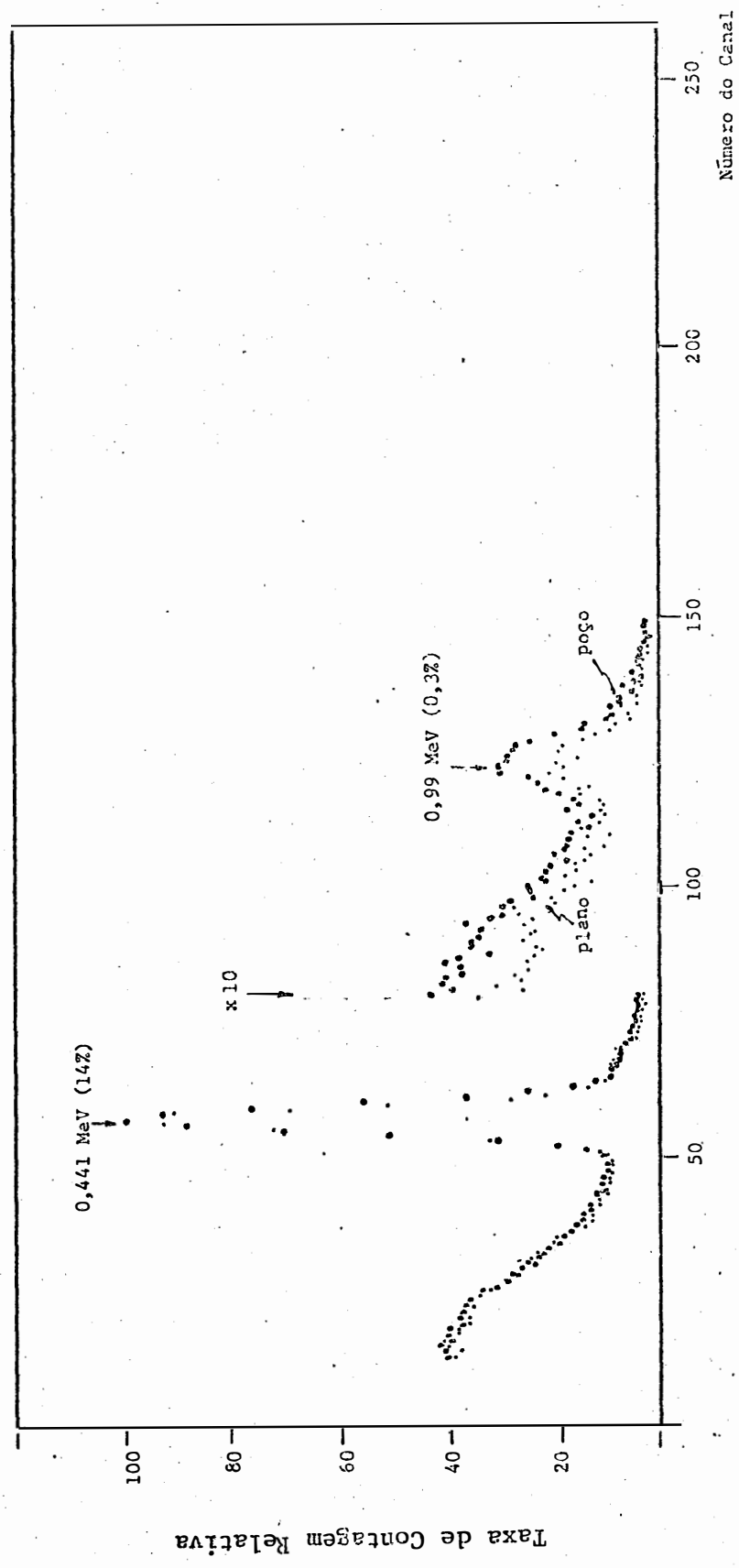


FIGURA 21 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do I-128, obtidos como cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano.

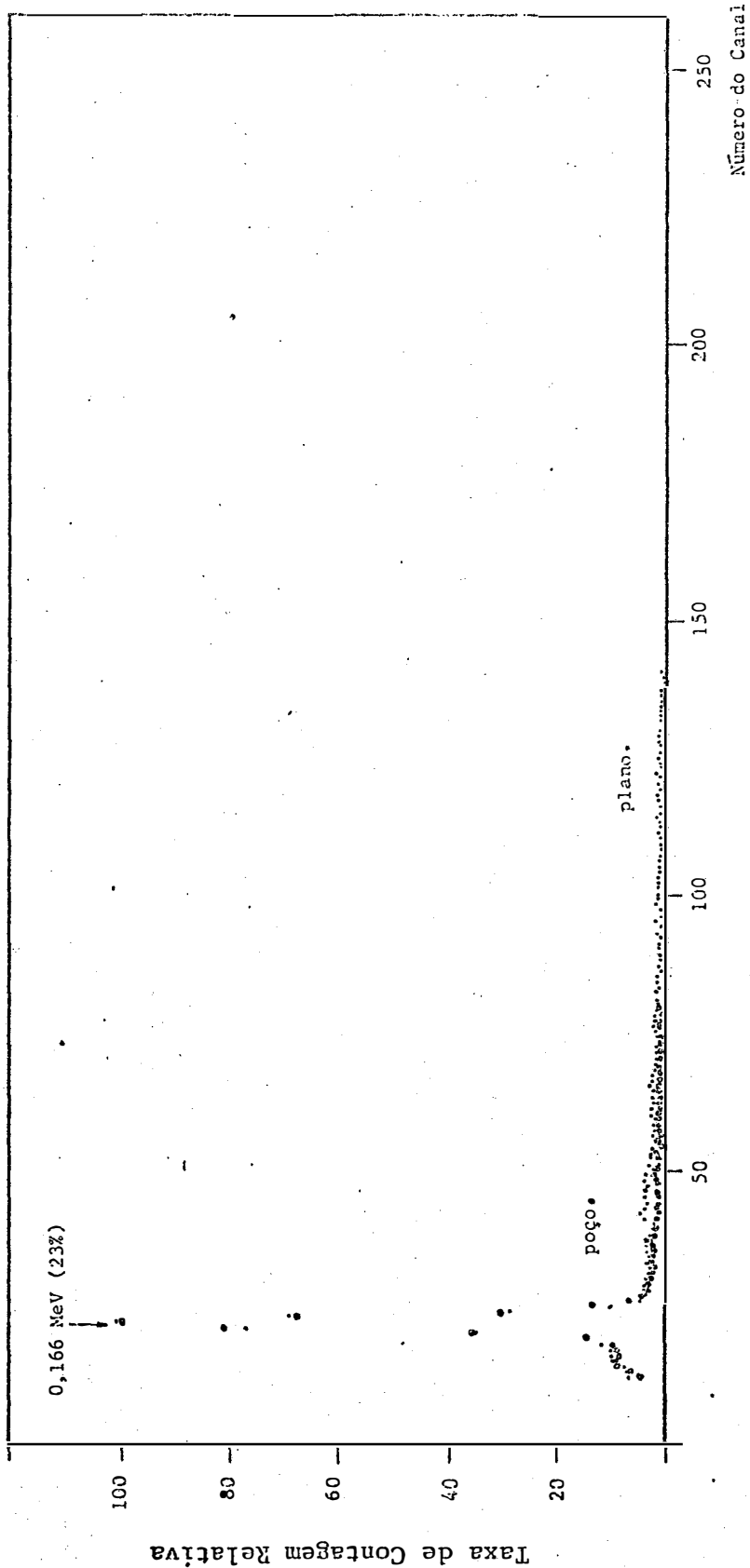


FIGURA 22 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Ba-139, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano.

ência de detecção, visto que os espectros são praticamente idênticos.

Nas Figuras 23 e 24, são mostrados os espectros do Na-24 e Mn-56, respectivamente, emissores de pelo menos dois raios gama de alta intensidade. Para esses dois radioisótopos, há probabilidade da ocorrência de pico soma de dois raios gama, conforme pode ser visto nas Figuras. Apesar de no cristal tipo poço ser maior essa probabilidade, a altura ou área desses picos soma são bastante menores do que os fotopicos principais de 1,368 MeV para o Na-24 e 0,847 MeV para o Mn-56.

Neste caso, os espectros são um tanto quanto diferentes com os dois tipos de cristais, a complexidade dos espectros é bastante visível acima do raio gama de maior intensidade. Por outro lado, a região Compton sob o fotopico do raio gama de 1,368 MeV do Na-24 e 0,847 MeV do Mn-56 é praticamente a mesma, com os dois cristais. Desse modo, devido também à maior eficiência do cristal tipo poço, a escolha deve ser também para esse tipo de detector.

No caso do Cu-64 (Figura 25), emissor de pósitron, consequentemente produtor de dois raios gama de 0,511 MeV por aniquilação, emitidos em direções opostas, o espectro de pulsos é bastante diferente, com os dois tipos de cristais, aparecendo bastante significativo o pico soma de aniquilação de 1,02 MeV no cristal tipo poço e ausente no cristal plano. Apesar de ser significativo o pico soma de aniquilação, a sua altura ou área é aproximadamente 20% da altura do fotopico de aniquilação (0,511 MeV).

O espectro de pulsos é bem mais limpo no cristal tipo pla-

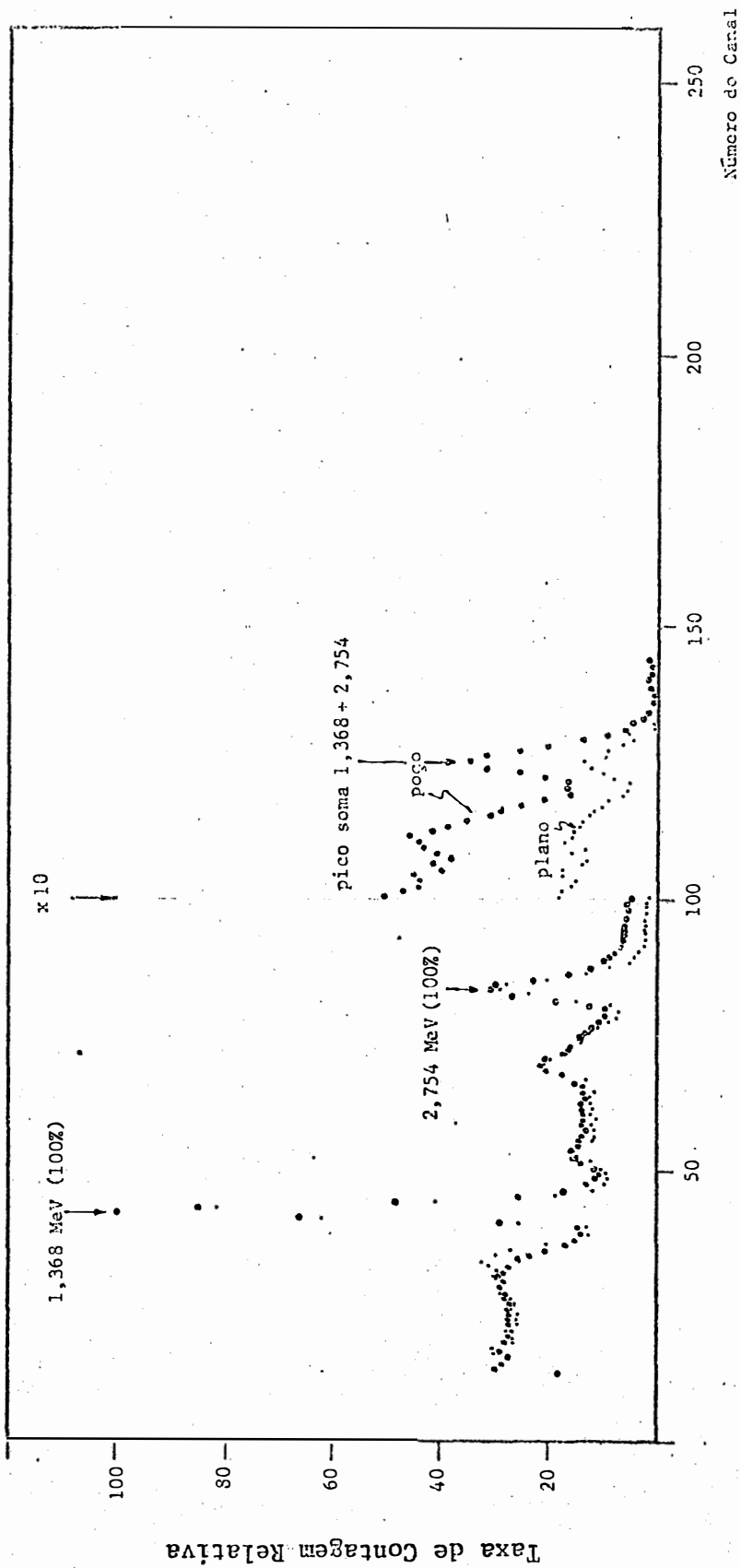


FIGURA 23 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Na-24, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano.

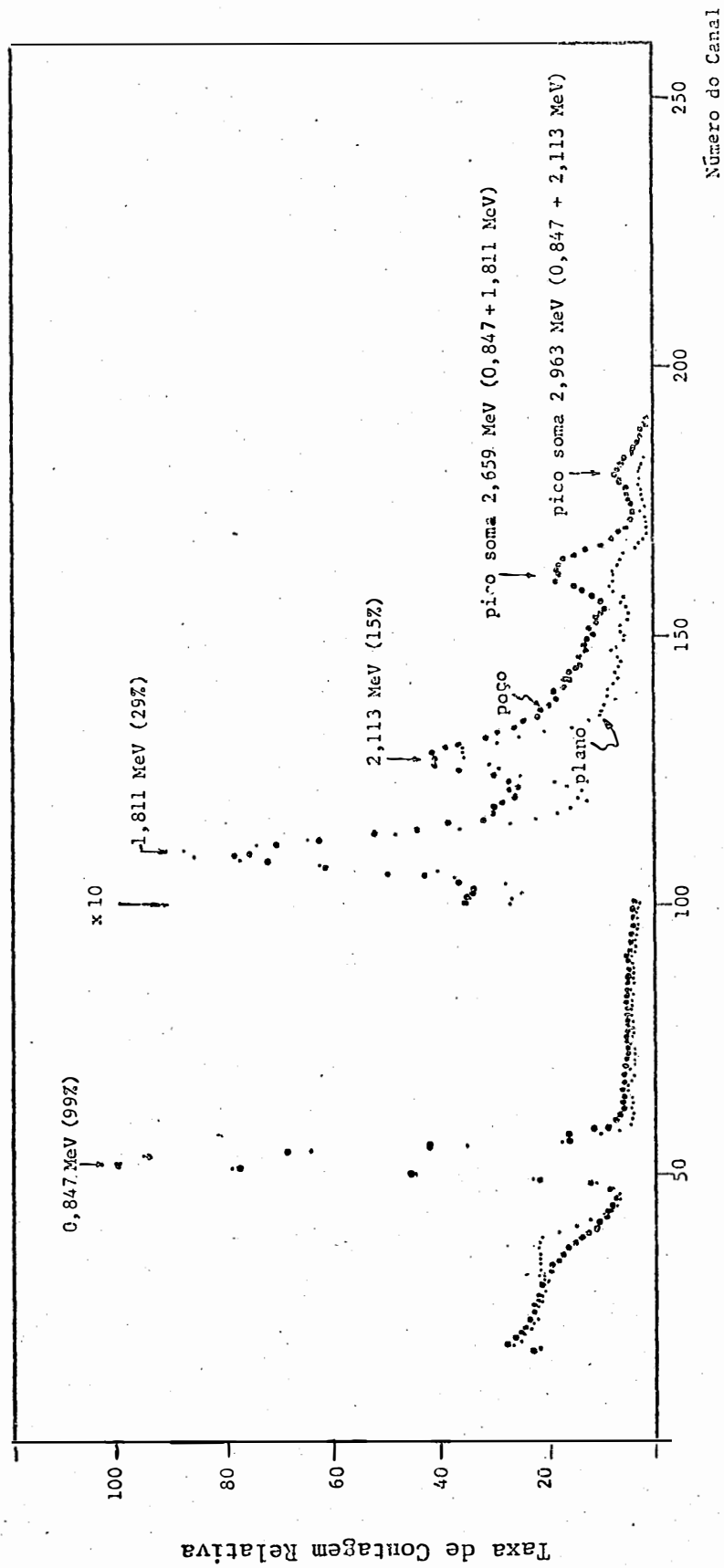


FIGURA 24 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Mn-56, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano.

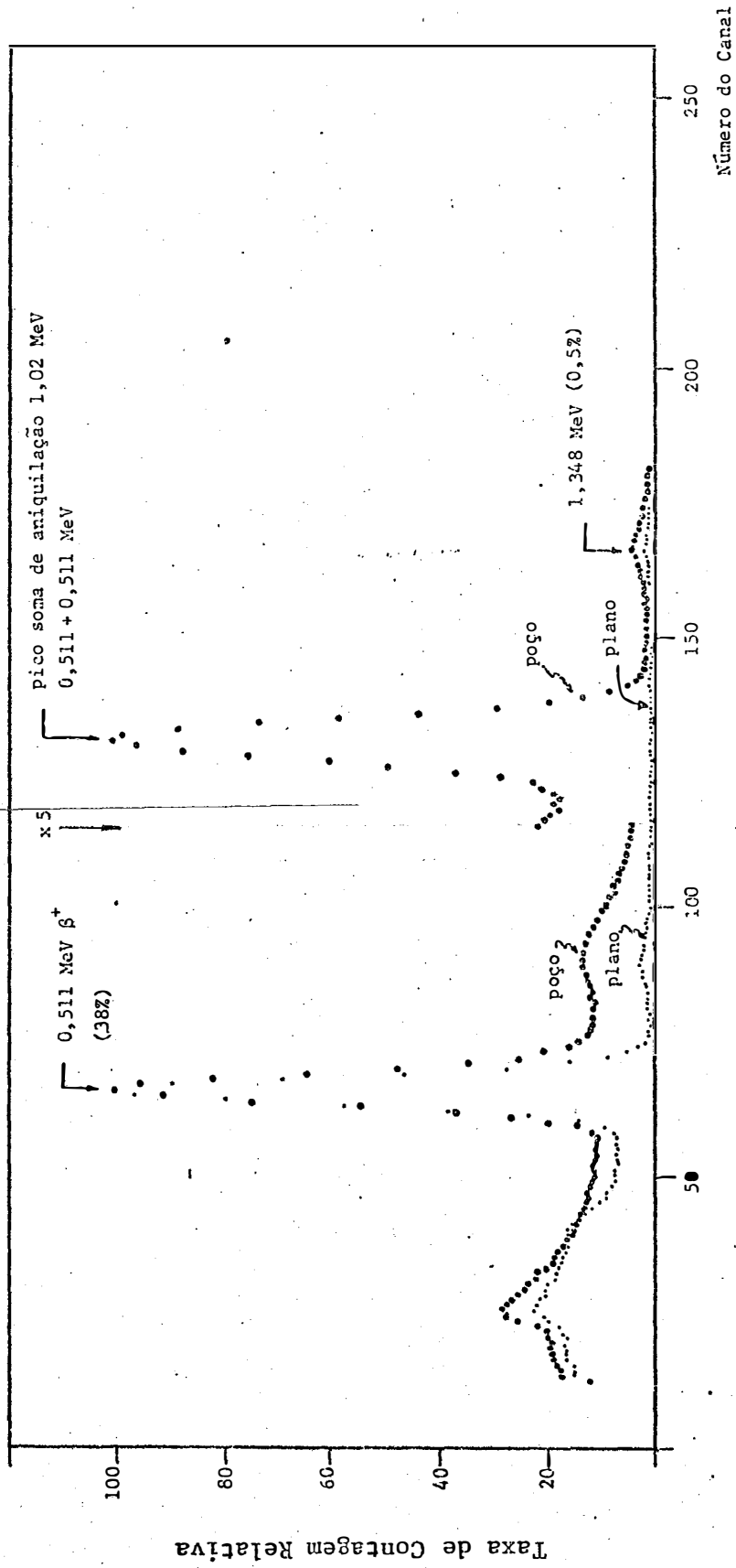


FIGURA 25 - Espectro de pulsos devido aos raios gama do Cu-64, obtidos com os cristais cintiladores de NaI(Tl), de 3 x 3", tipos poço e plano.

no, mas o pico soma de aniquilação de 1,02 MeV não se situa na região de fotopicos dos outros radioisótopos, visto que os fotopicos de energias mais próximas são 0,847 MeV e 1,368 MeV pertencentes ao Mn-56 e Na-24, respectivamente, não interferindo na análise desses radioisótopos.

Em resumo, foi escolhido o cristal tipo poço devido à sua maior eficiência e, além disso, os espectros de pulsos são semelhantes.

6.2. Seleção das regiões de interesse

As regiões de interesse para o K-42, I-128 e Ba-139 são as dos fotopicos dos raios gama de 1,524 MeV, 0,441 MeV e 0,166 MeV, respectivamente. Para o Mn-56 também foi escolhido o fotopico do raio gama de 0,847 MeV de maior intensidade de emissão. No caso do Na-24, os raios gama de 1,368 MeV e 2,754 MeV têm a mesma taxa de emissão, mas devido ao fato da eficiência de detecção ser inversamente proporcional à energia da radiação gama (SARTI, 1980), a área sob o fotopico do raio gama de menor energia é apreciavelmente maior do que o do fotopico de maior energia e, portanto, o fotopico de 1,368 MeV foi o escolhido.

Para o Cu-64, a região escolhida foi a do fotopico de aniquilação (0,511 MeV). Essa região é bem próxima à do iodo (0,441 MeV), mas devido à diferença das meias-vidas (25 min para o I-128 e 12,9 h para o Cu-64), qualquer interferência de um sobre o outro pode facilmente ser eliminada.

Quanto à fluorescência de raios X, os espectros de pulsos são bem mais simples do que na análise por ativação, pois os elementos emitem vários raios X mas devido à resolução do detector semiconductor de Si(Li) na medida podem ser agrupados nos chamados raios X $K\alpha$ e $K\beta$. No espectro de pulso, o pico devido ao raio X $K\alpha$ é bem mais pronunciado do que o pico de raio X $K\beta$ sendo, portanto, escolhida a região de interesse, o pico $K\alpha$.

6.3. Análise das amostras por ativação neutrônica

Conforme descrito no item 5.3, foram obtidos os espectros de pulsos das 13 amostras. Nas Figuras 26 a 38, são mostrados os espectros das amostras após aproximadamente uma hora de tempo de resfriamento. Para algumas amostras também é mostrado o espectro de pulsos após um tempo de resfriamento da ordem de 10 horas, a fim de se observar a diminuição do pico do Mn-56, devido à sua meia-vida curta (2,5 horas), conforme pode ser visto nas Figuras 29, 34, 35, 37 e 38, das amostras 4, 9, 10, 12 e 13.

Pelos espectros das Figuras 31 e 33 das amostras 6 e 8 pode-se qualitativamente afirmar a presença de Na em alta concentração nessas amostras, devido à alta taxa de contagem observada no fotopico do raio γ de 1,368 MeV do Na-24 e a sua ausência nas amostras 4, 9 e 10. Por outro lado, pode-se afirmar qualitativamente que a amostra 4 é a que apresenta maior teor de manganês, enquanto que a amostra 10 é a mais rica em cobre.

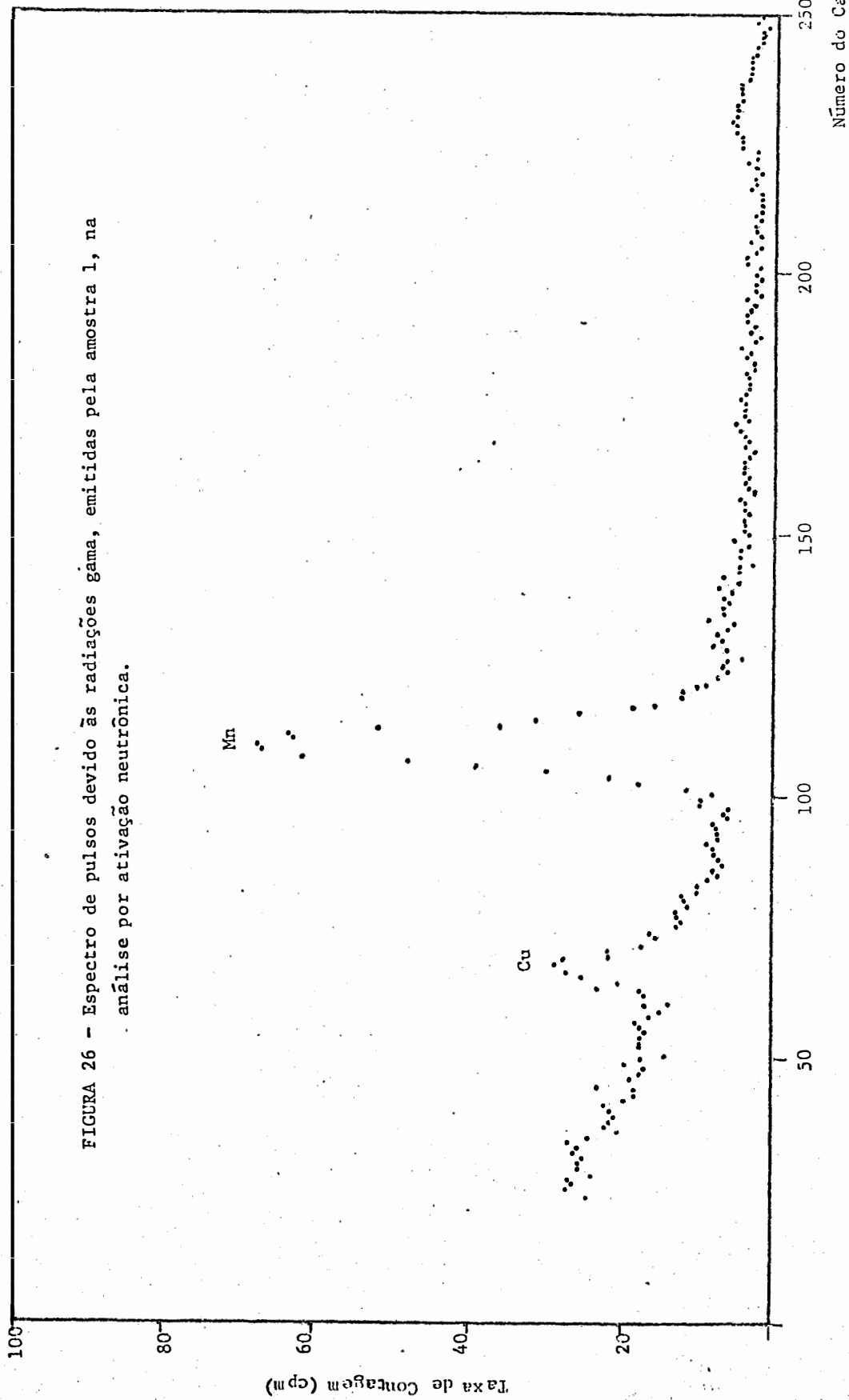


FIGURA 26 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 1, na análise por ativação neutrônica.

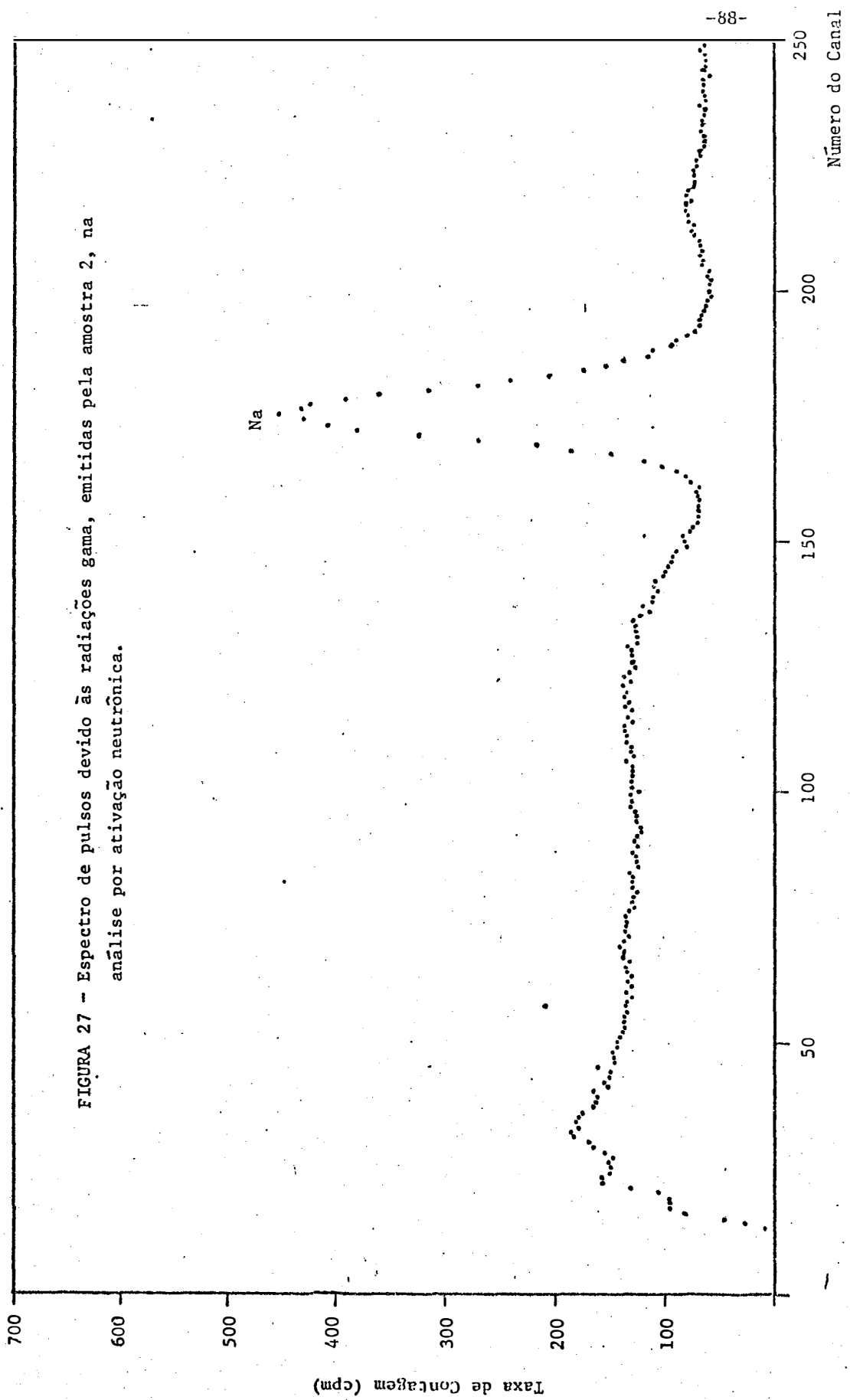


FIGURA 27 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 2, na análise por ativação neutrônica.

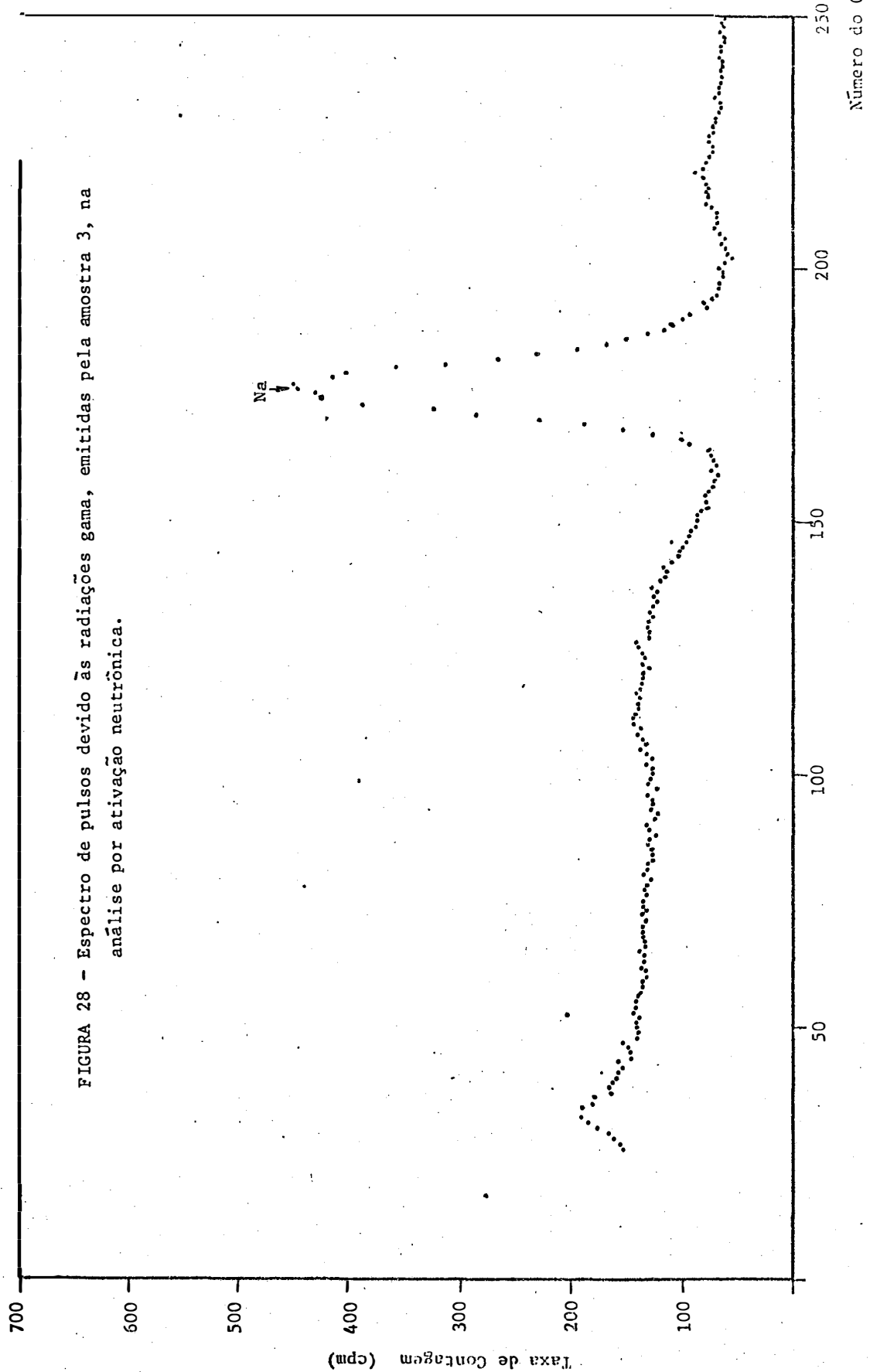


FIGURA 28 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 3, na análise por ativação neutrônica.

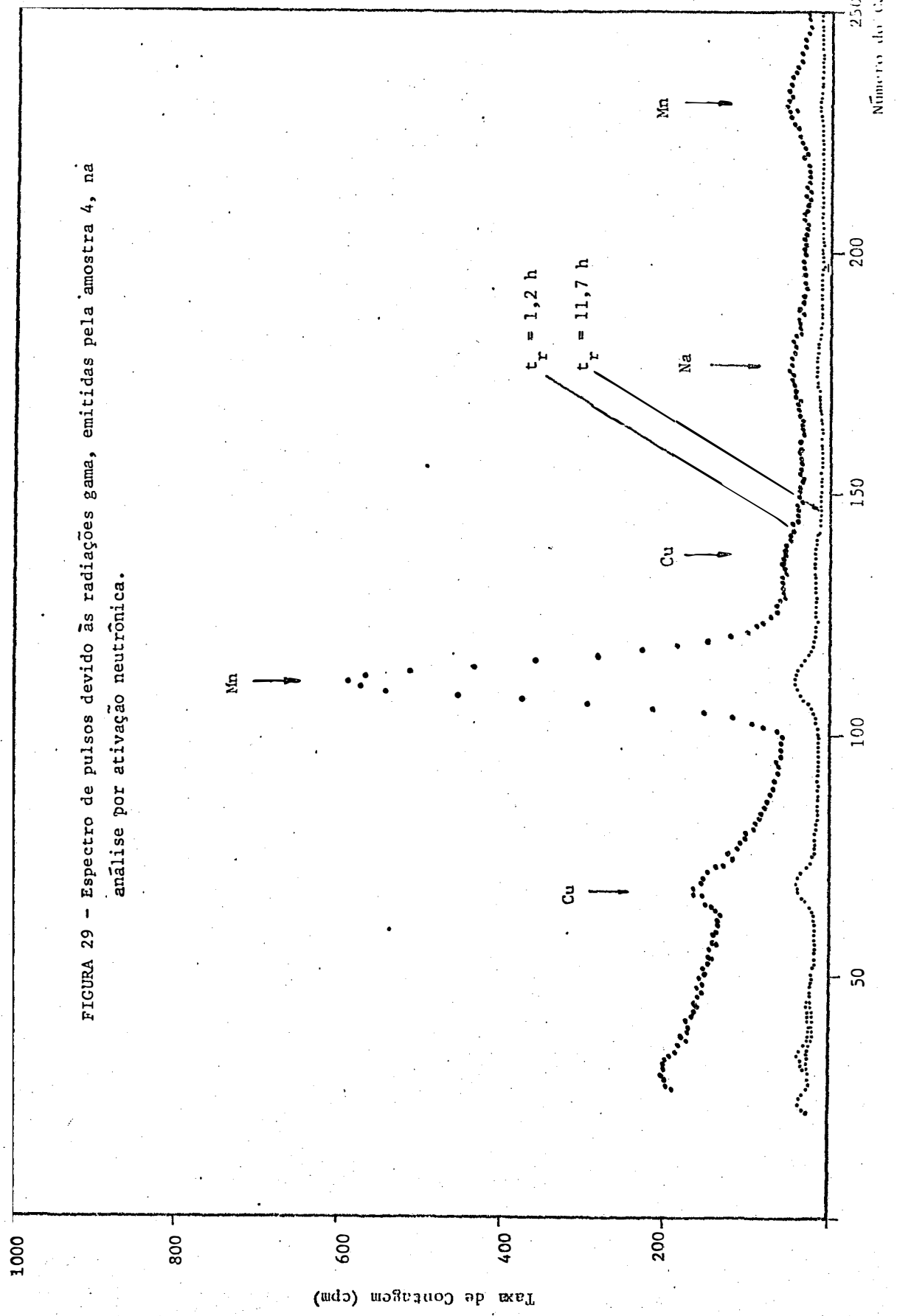


FIGURA 29 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 4, na análise por ativação neutrônica.

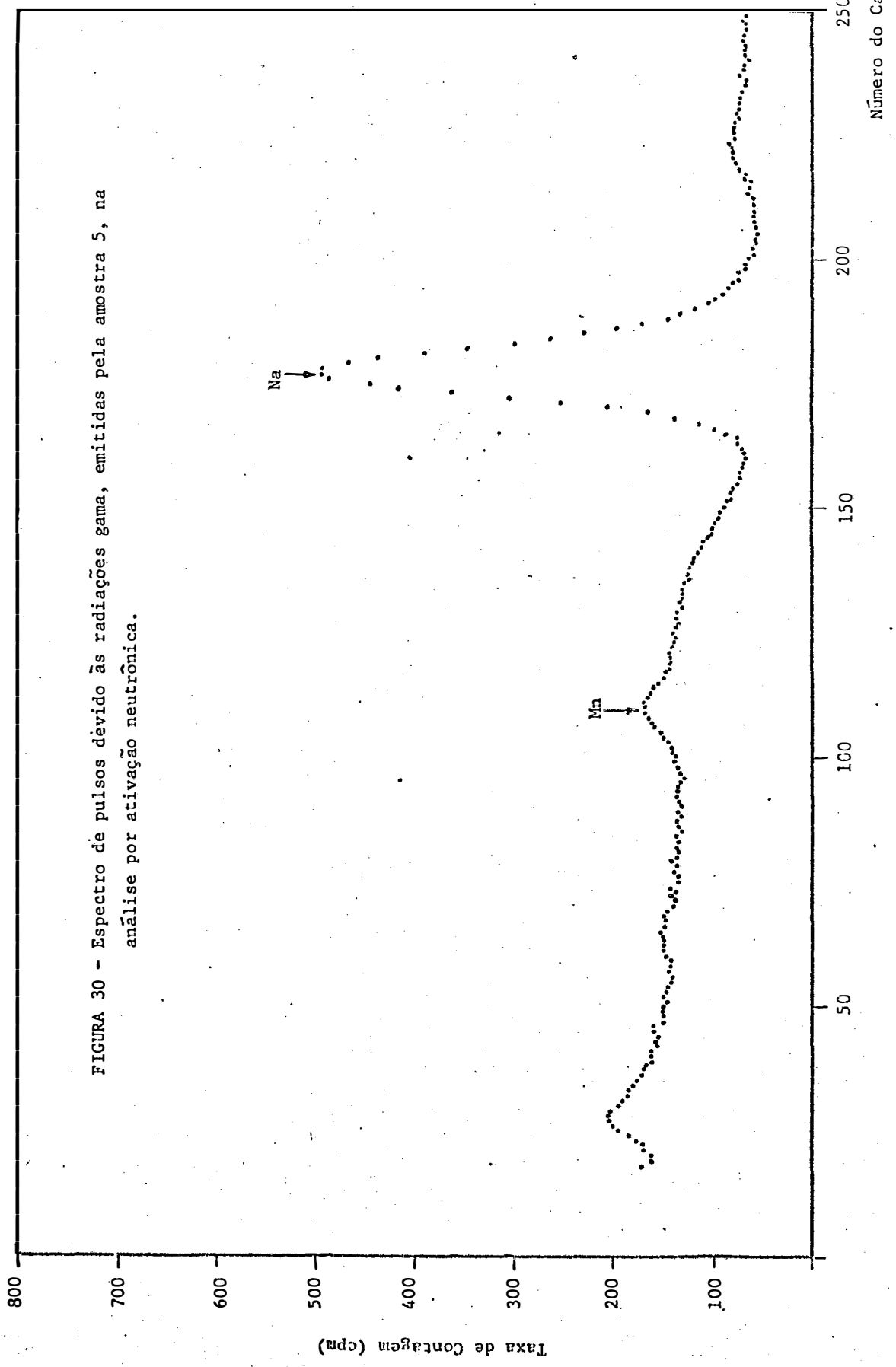


FIGURA 30 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 5, na análise por ativação neutrônica.

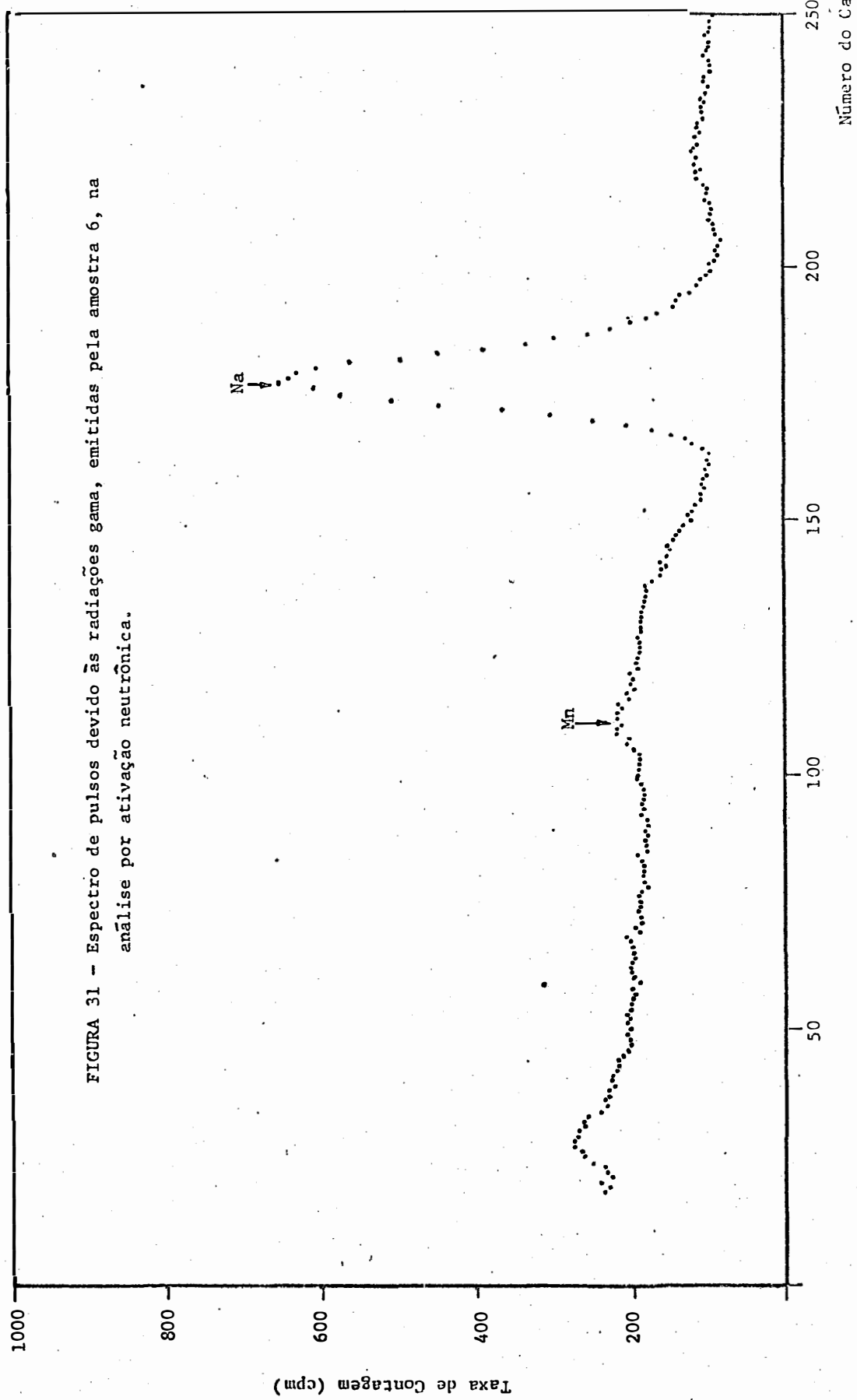


FIGURA 31 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 6, na análise por ativação neutrônica.

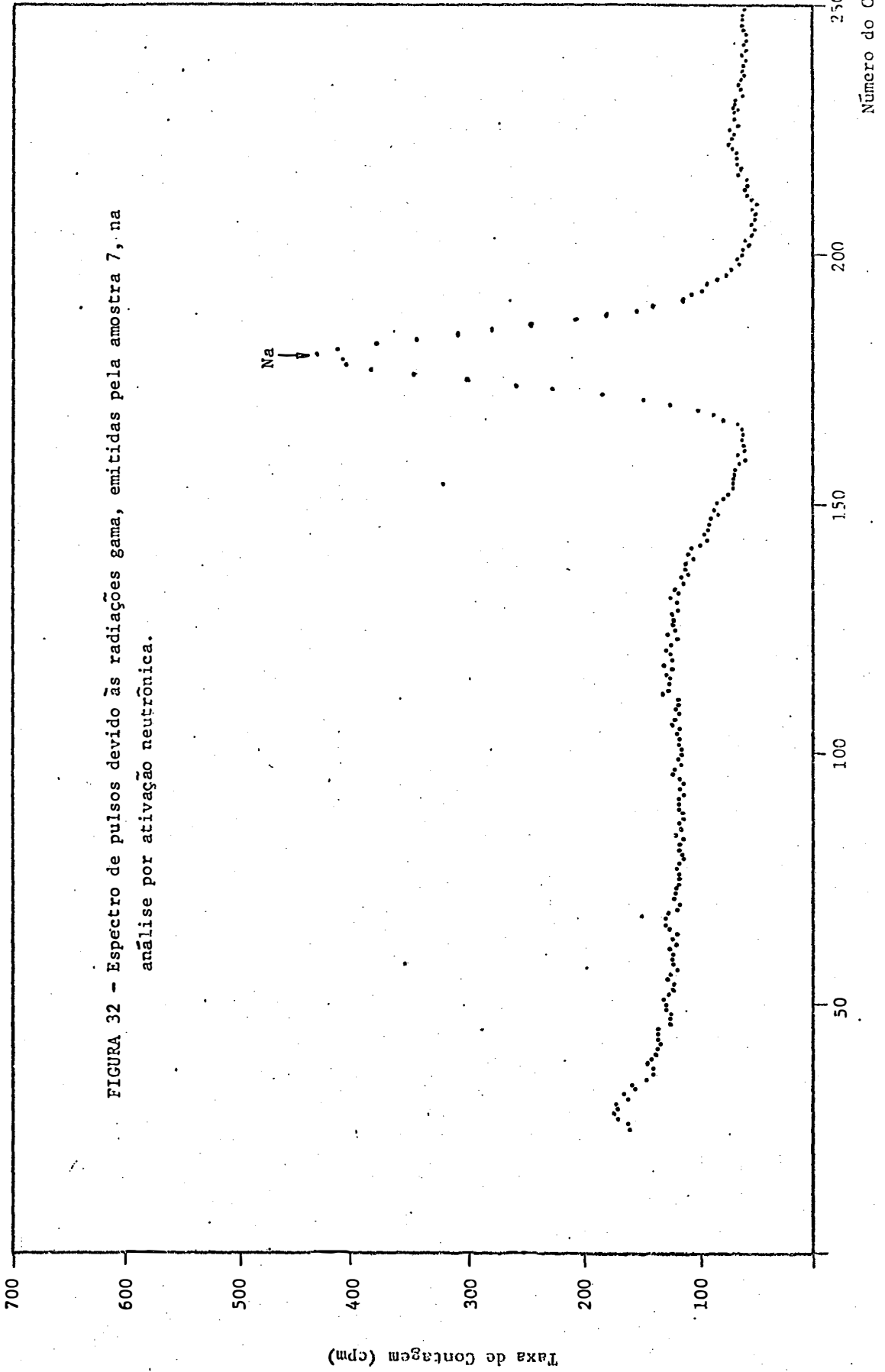


FIGURA 32 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 7, na análise por ativação neutrônica.

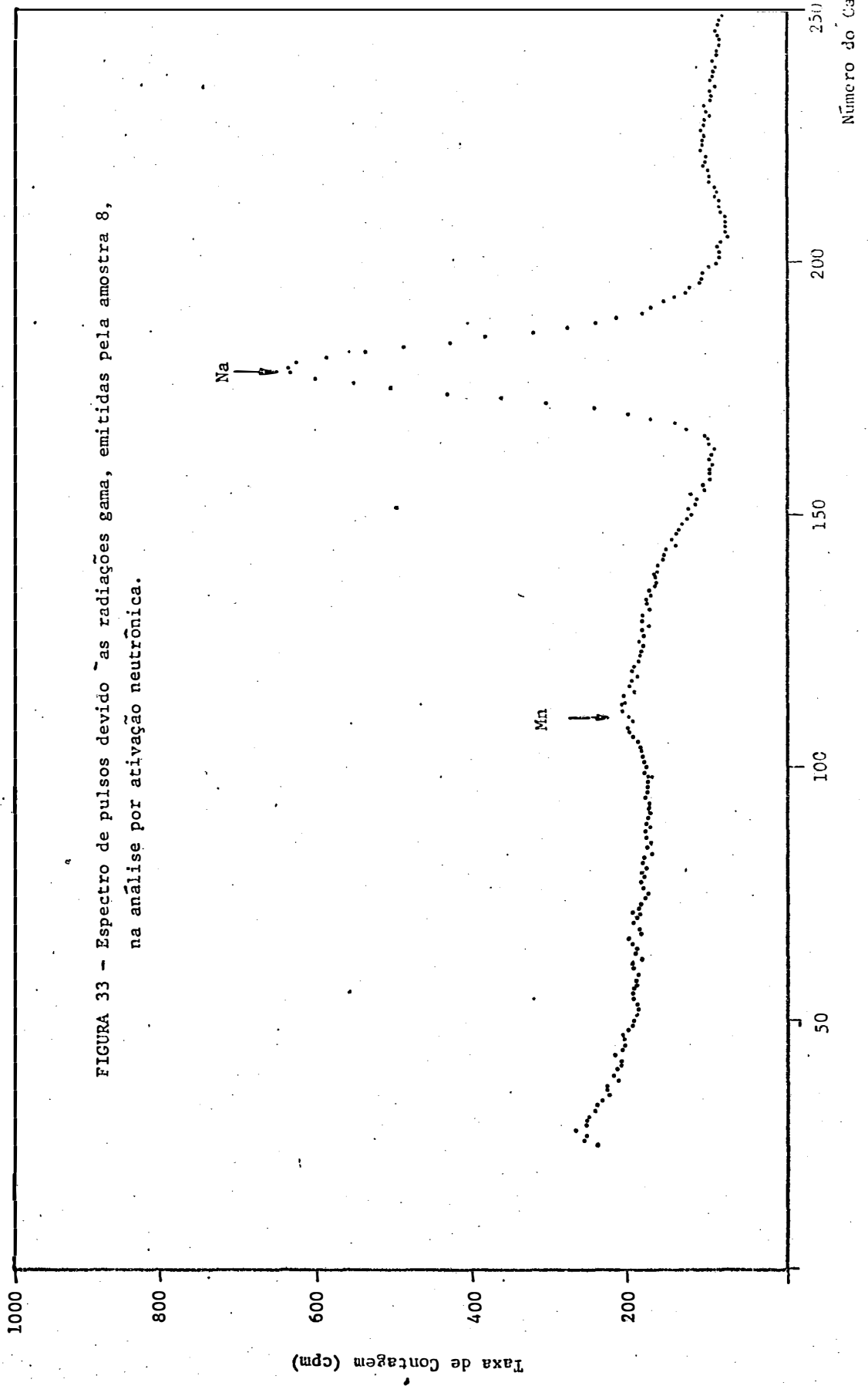
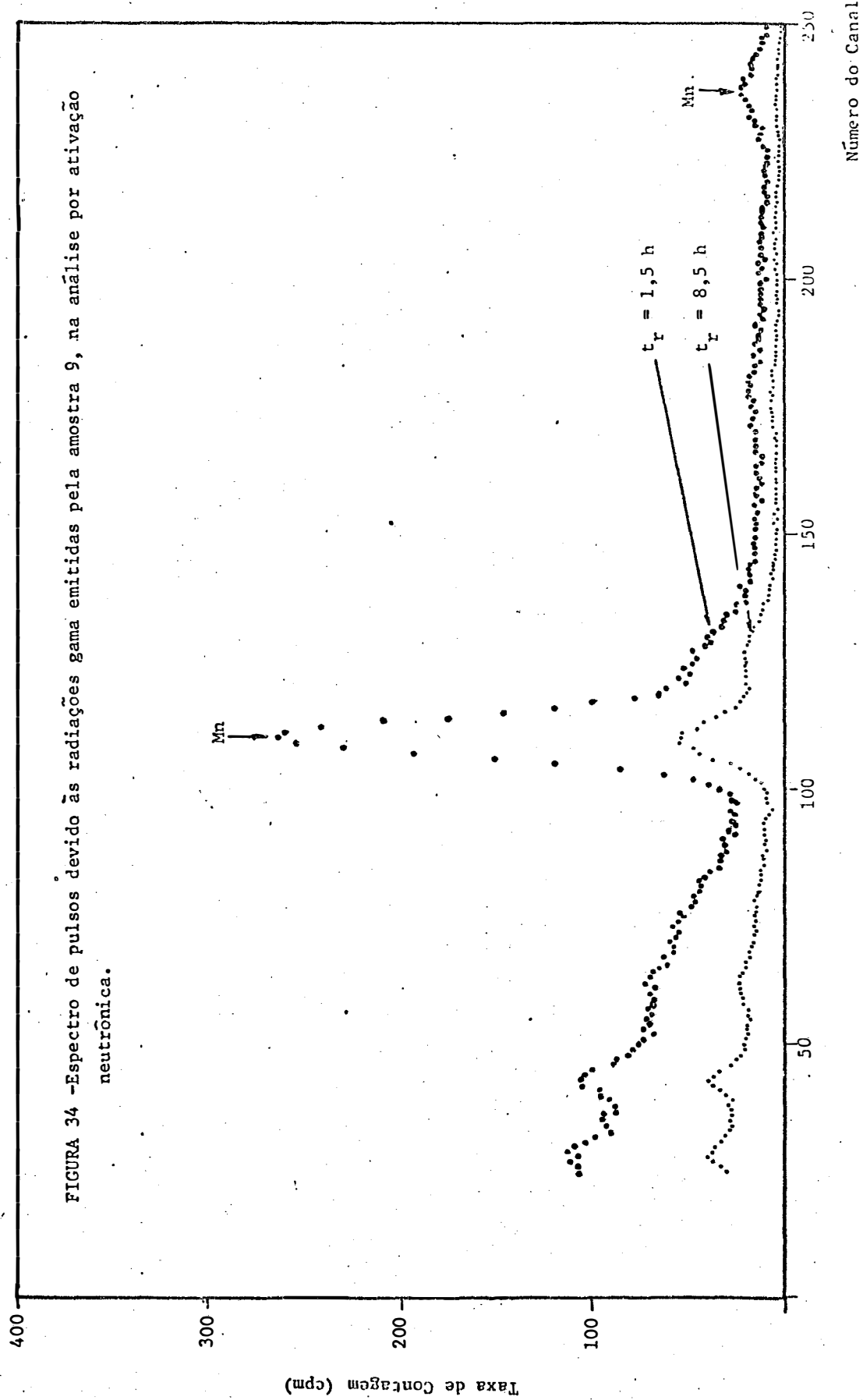


FIGURA 33 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 8, na análise por ativação neutrônica.



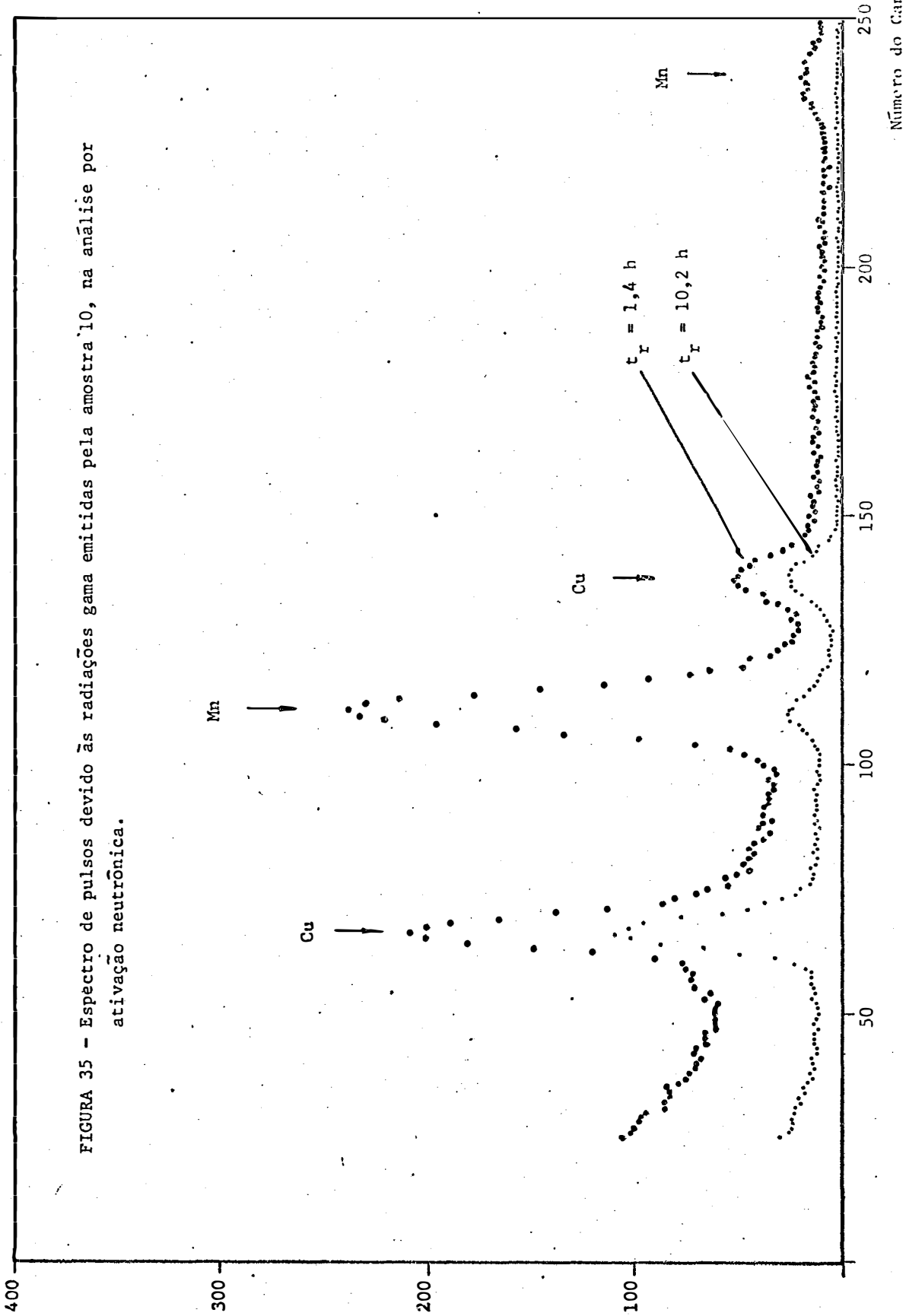


FIGURA 35 - Espectro de pulsos devido às radiações gama emitidas pela amostra 10, na análise por ativação neutrônica.

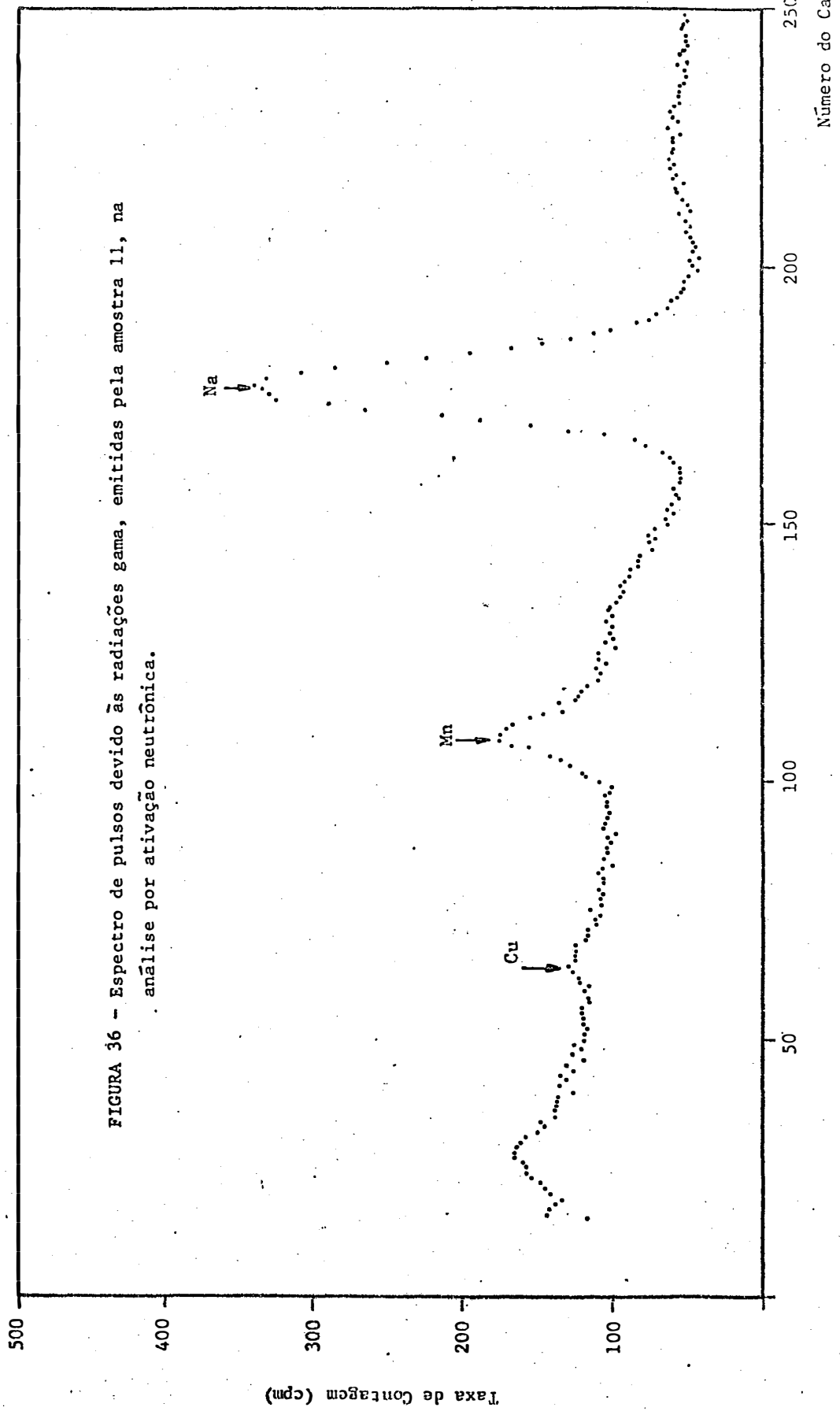


FIGURA 36 - Espectro de pulsos devido às radiações gama, emitidas pela amostra 11, na análise por ativação neutrônica.

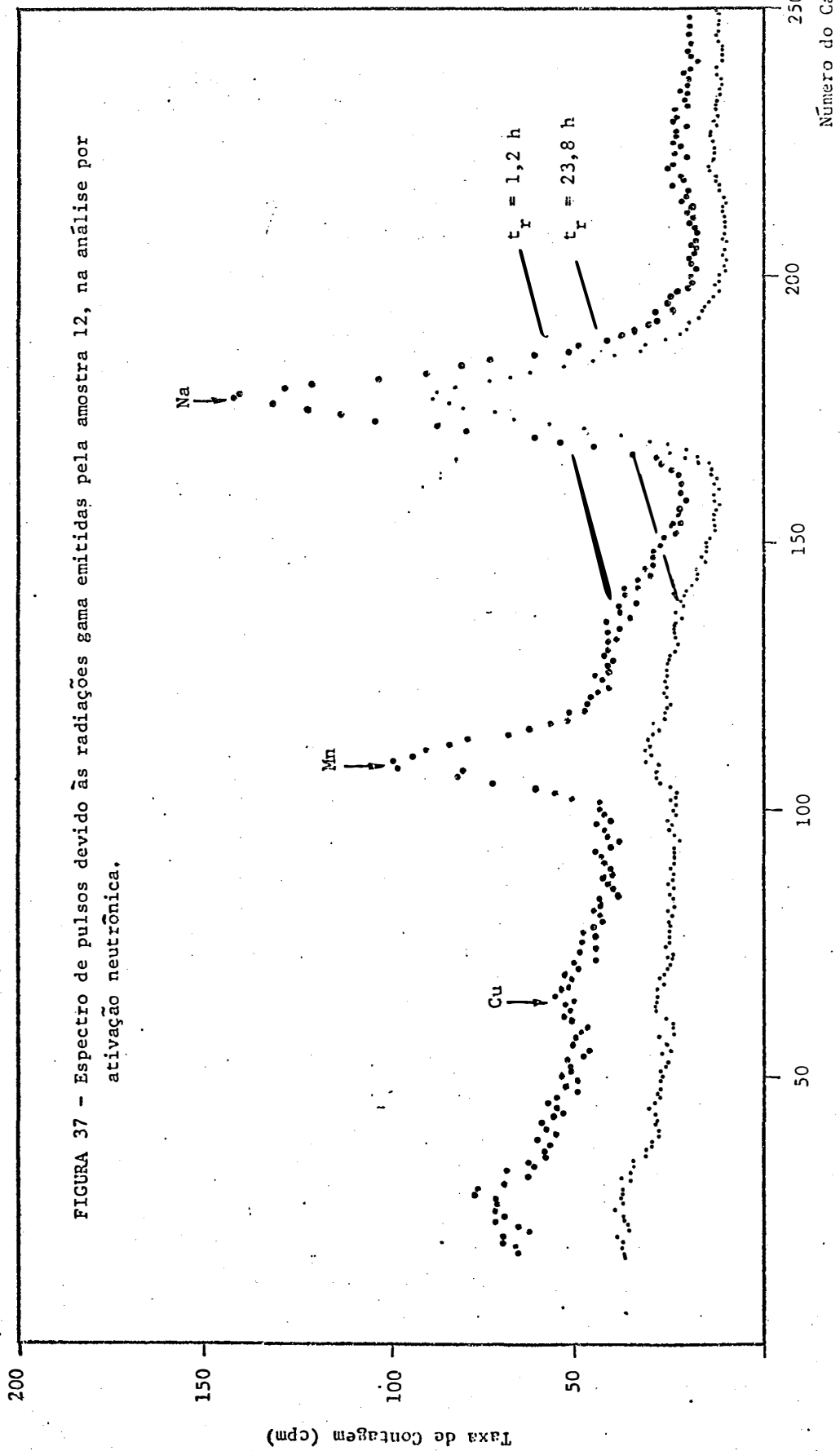


FIGURA 37 - Espectro de pulsos devido às radiações gama emitidas pela amostra 12, na análise por ativação neutrônica.

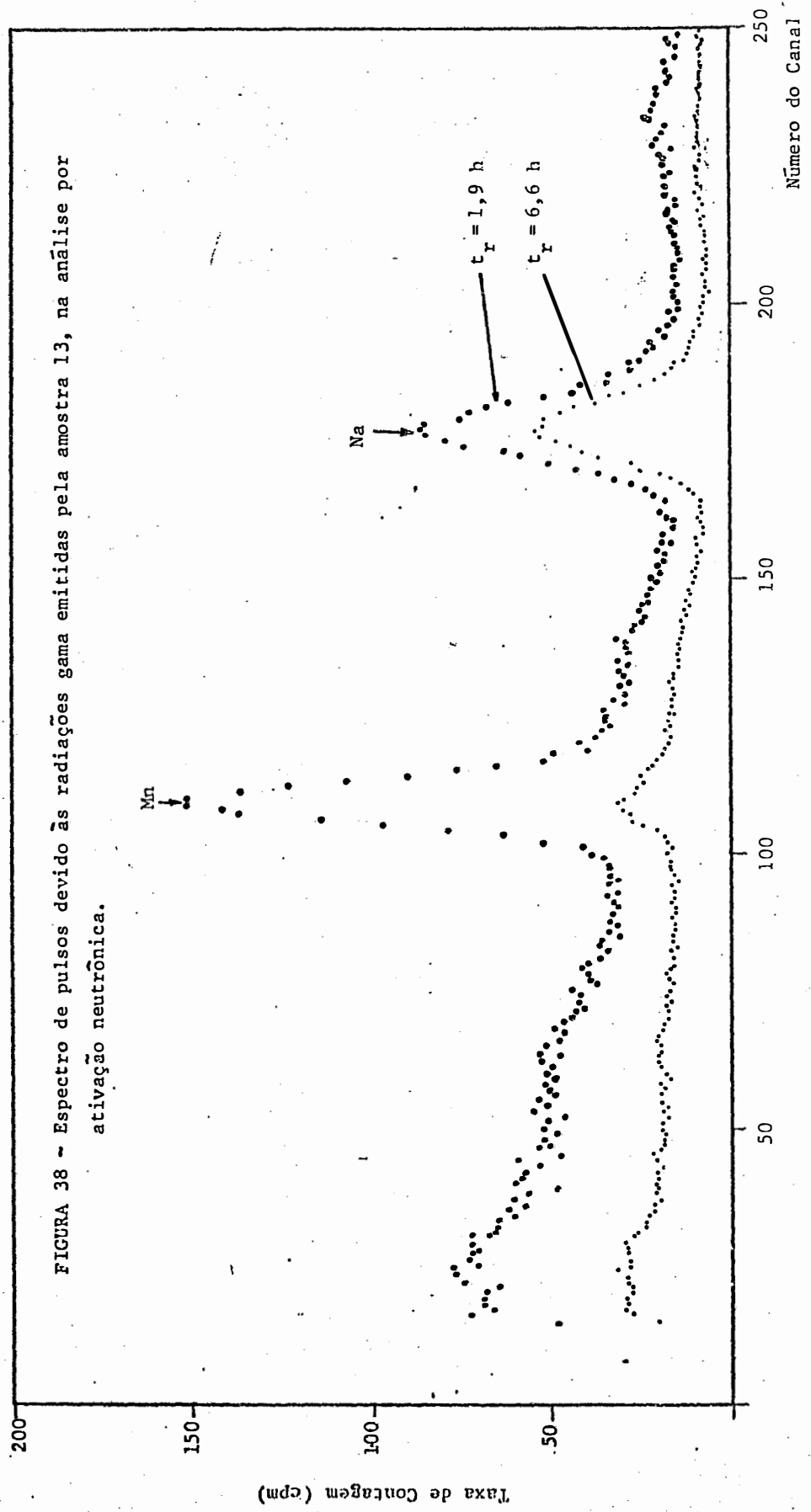


FIGURA 38 - Espectro de pulsos devido às radiações gama emitidas pela amostra I3, na análise por ativação neutrônica.

Taxa de Contagem (cpm)

Número do Canal

As atividades ou taxas de contagem do Na-24, Mn-56 e Cu-64 em função do tempo de resfriamento, foram então calculadas pela área dos fotopicos (item 5.5) previamente escolhidas. Em seguida, foi calculada a equação da regressão linear entre o logaritmo neperiano da taxa de contagem e o tempo de resfriamento, conforme já descrito no item 5. Com base nos coeficientes lineares e angulares, foi calculada a atividade ou taxa de contagem ao término da irradiação e também a meia-vida do radioisótopo.

Na Tabela 6 são apresentados esses dados referentes ao Na-24, enquanto que a Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam os dados para o Mn-56 e o Cu-64. Deve ser notado nestas tabelas que o coeficiente de correlação (r) foi sempre significativo, ao nível de 1%.

Por essas tabelas, as meias-vidas calculadas estão bem próximas às descritas na literatura, comprovando que realmente foram detectados os radioisótopos Na-24, Mn-56 e Cu-64, não havendo interferência entre eles nas taxas de contagem calculadas.

Conforme mencionado no item 5, as amostras não foram irradiadas todas por 24 horas, devendo a taxa de contagem calculada ao término da irradiação sofrer uma pequena correção. Nas Tabelas 9 e 10 são apresentadas essas correções para o sódio e o cobre, respectivamente. Para o Mn-56, essa correção não foi feita, pois o tempo de irradiação foi bastante longo em relação à sua meia-vida, atingindo a atividade de saturação.

TABELA 6 - Taxa de contagem (A , cpm) ao término da irradiação e meia-vida (T, horas), obtida para o Na-24, na análise por ativação neutrônica de várias amostras.

Amostra (nº)	A (cpm)	T (horas)	r
1	--	--	--
2	4118,75	14,84	0,99997
3	4105,88	14,55	0,99981
4	--	--	--
5	5023,81	14,94	0,99993
6	6002,49	14,92	0,99749
7	4047,42	14,91	0,99966
8	6037,62	14,83	0,9998
9	--	--	--
10	--	--	--
11	3303,62	14,73	0,99977
12	1344,04	14,28	0,99939
13	723,40	14,30	0,99973

TABELA 7 - Taxa de contagem (A , cpm) ao término da irradiação e meia-vida (T, horas), obtida para o Mn-56, na análise por ativação neutrônica de várias amostras.

Amostra (nº)	A (cpm)	T (horas)	r
1	769,48	2,40	0,99950
2	-	-	-
3	-	-	-
4	6802,06	2,52	0,99929
5	625,01	2,61	1,00000
6	-	-	-
7	-	-	-
8	-	-	-
9	3107,07	2,65	0,99968
10	3102,63	2,38	0,99999
11	909,55	3,03	
12	708,68	3,03	0,97721
13	1459,91	2,63	0,99938

TABELA 8 - Taxa de contagem (A , cpm) ao término da irradiação e meia-vida (T, horas), obtida para o Cu-64, na análise por ativação neutrônica de várias amostras.

Amostra (nº)	A (cpm)	T (horas)	r
1	94,88	13,39	0,95085
4	311,28	13,36	0,99654
10	1123,09	13,01	0,99947
11	79,08	14,13	0,93263

TABELA 9 - Taxa de contagem corrigida (cpm) para o Na-24, para um tempo de irradiação de 24 horas, na análise por ativação neutrônica.

Amostra (nº)	A (cpm)	t _i (horas)	Fator	A Corrigido (cpm)
1	-	-	-	-
2	4118,75	24:30	0,9888	4072,62
3	4105,88	24:00	1,0000	4105,88
4	-	-	-	-
5	5023,81	24:45	0,9834	4940,41
6	6002,49	23:40	1,0076	6068,26
7	4047,42	25:00	0,9782	3959,19
8	6037,62	23:30	1,0116	6107,66
9	-	-	-	-
10	-	-	-	-
11	3303,62	23:35	1,0095	3335,00
12	1344,04	23:50	1,0037	1349,01
13	723,40	23:55	1,0018	724,70

TABELA 10 - Taxa de contagem corrigida (cpm) para o Cu-64, para um tempo de irradiação de 24 horas, na análise por ativação neutrônica.

Amostra (nº)	A (cpm)	t_i (horas)	Fator	A Corrigido (cpm)
1	94,88	24:10	0,9996	94,84
4	311,28	23:50	1,0071	313,49
10	1123,09	23:30	1,0141	1138,93
11	79,08	23:35	1,0124	80,06

6.4. Análises químicas

Os resultados das análises químicas, utilizando fotometria de chama, na determinação de K e Na e emissão atômica com plasma de argônio Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Al, Zn, B e Ba, são apresentados na Tabela 11.

6.5. Comparação entre a análise por ativação e análise química

As atividades ou taxas de contagens obtidas para Na, Mn e Cu, ao término da irradiação (mostradas nas Tabelas 9, 7 e 10, respectivamente) foram correlacionadas com as concentrações desses elementos determinadas pelos métodos químicos (Tabela 11).

As amostras 1, 4, 9 e 10 apresentaram uma concentração de sódio muito baixa em relação às demais e não foi possível a obtenção da taxa de contagem para essas amostras. Desse modo, a Figura 39 apresenta os resultados analíticos de 9 amostras. Foi feita uma correlação linear entre esses dados, obtendo-se a regressão linear $A = 419,93 + 195,69 \cdot C$, onde A é a atividade ou taxa de contagem (em cpm), e C é a concentração (em %), com coeficiente de correlação $r = 0,9908$, significativo ao nível de 1%.

Para o caso do Mn, algumas amostras também não apresentaram um fotopico apreciável, não permitindo a obtenção de uma taxa de contagem; isto aconteceu para as amostras 2, 3 e 7, com um teor de manganês bem abaixo da média. As amostras 6 e 8 apresentaram um teor razoável pelas análises químicas (467 e 464 ppm, respectivamente), mas devido à alta

TABELA 11 - Concentrações de alguns elementos de interesse, determinadas por análises químicas.

Amostra (nº)	%				ppm					
	Na	Mn	Cu	Ca	Mg	Fe	K	Zn	Al	Ba
1	0,04	817	1735	22,60	0,16	9740	220	1335	3627	43
2	20,00	32	24	13,56	0,21	756	502	84	80	226
3	20,40	135	1724	10,55	0,21	2380	980	136	84	182
4	0,56	6668	5527	18,14	0,31	40153	846	1218	13883	243
5	20,90	728	498	14,50	0,80	2808	552	811	491	547
6	28,40	469	85	4,80	0,11	1344	542	214	3826	92
7	16,80	44	39	10,65	0,18	1088	2177	70	288	99
8	29,90	464	606	2,55	0,05	3717	502	142	1627	619
9	0,06	2531	49	16,72	8,55	46993	391	370	5211	8406
10	0,07	2613	22510	19,22	1,12	35013	202	18773	988	60
11	14,70	570	1223	8,40	0,35	6386	6400	1440	16290	233
12	4,10	853	293	19,00	0,59	10270	9000	1047	25830	294
13	2,62	1160	376	39,50	0,71	5496	1542	2204	6307	176

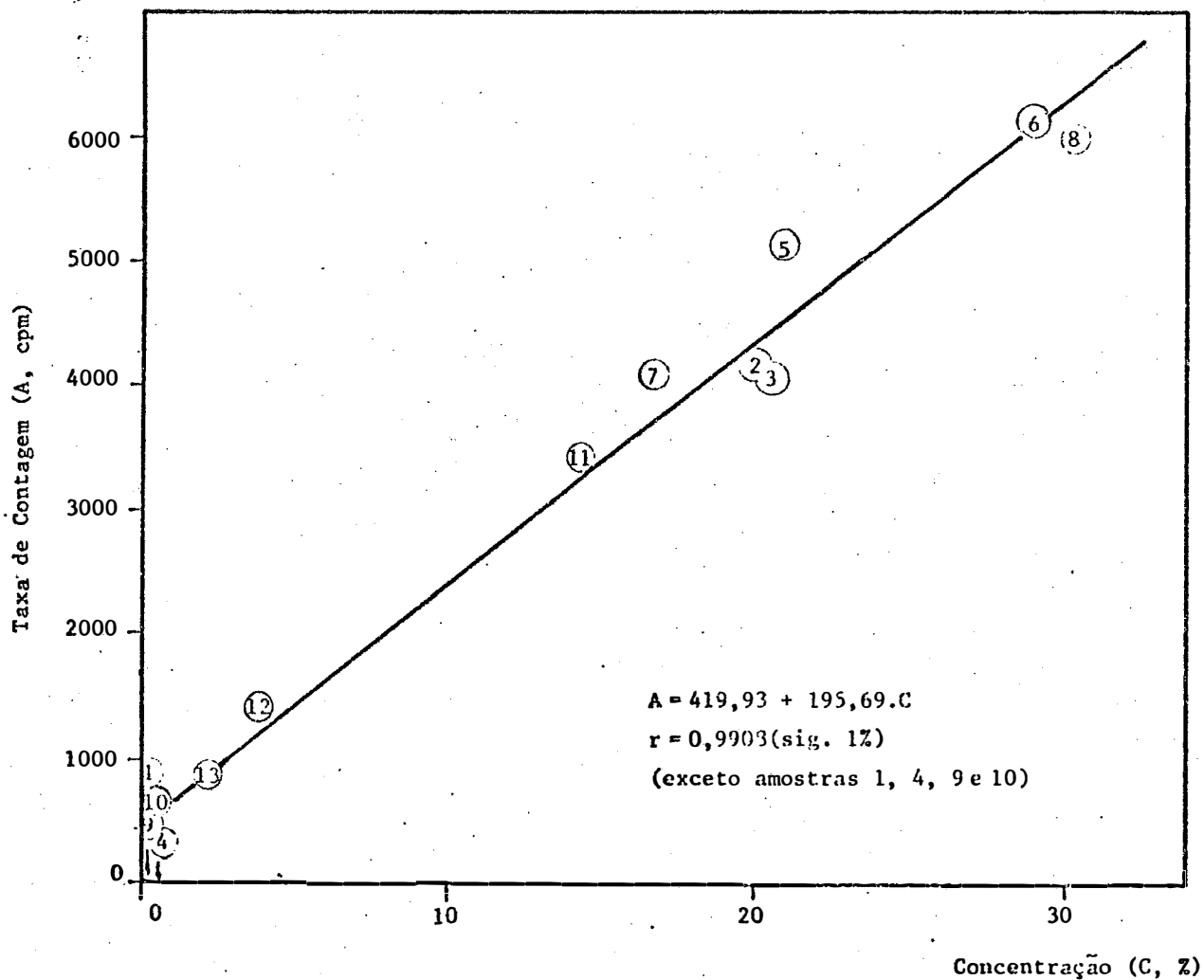


FIGURA 39 - Taxa de contagem dos raios gama do Na-24 (cpm), obtida na análise por ativação ao término da irradiação, em relação à concentração de Na (em %), determinada por via química (fotometria de chama).

concentração de Na (28,40 e 29,90%) e, conseqüentemente, uma alta taxa de contagem para o Na-24, não foi possível a visualização do fotopico de 0,847 MeV do Mn-56, sobre uma elevada região Compton do Na-24. Devido à meia-vida do Na-24 ser maior do que a do Mn-56 (15,0 horas e 2,58 horas), essa interferência do Na-24 torna-se cada vez maior na região do fotopico do raio γ do Mn-56. Caso o Mn-56 tivesse meia-vida maior do que a do Na-24, essa interferência poderia ser eliminada, fazendo-se uma detecção da radioatividade da amostra após um tempo de resfriamento relativamente longo.

Outro modo de se eliminar a interferência da alta concentração do Na na análise por ativação do Mn seria irradiar a amostra por um tempo menor; com isso, a região Compton do Na-24 diminuiria significativamente, podendo-se então visualizar o fotopico do Mn-56. Assim, se fosse utilizado uma hora de irradiação, o Na-24 teria uma atividade de 6,75% daquela obtida com 24 horas, enquanto que o Mn-56 teria 24%.

A Figura 40 apresenta os resultados obtidos da análise do Mn. Da mesma forma como descrito acima, foi feita a regressão linear, obtendo-se a equação: $A = 135,11 + 1,03 C$ e $r = 0,9920$, onde C é a concentração (em ppm).

A interferência do Na-24 também foi verificada na determinação do Cu. O fotopico de 0,511 MeV do Cu-64 se situa sobre a região Compton do raio γ de 1,368 MeV do Na-24. Assim, as amostras 3, 5 e 8 que apresentaram os teores de 1724, 606 e 498 ppm de Cu através dos métodos químicos, não apresentaram uma taxa de contagem para o Cu-64, pois possuem os teores de 20,40, 29,90 e 20,90%, respectivamente de Na.

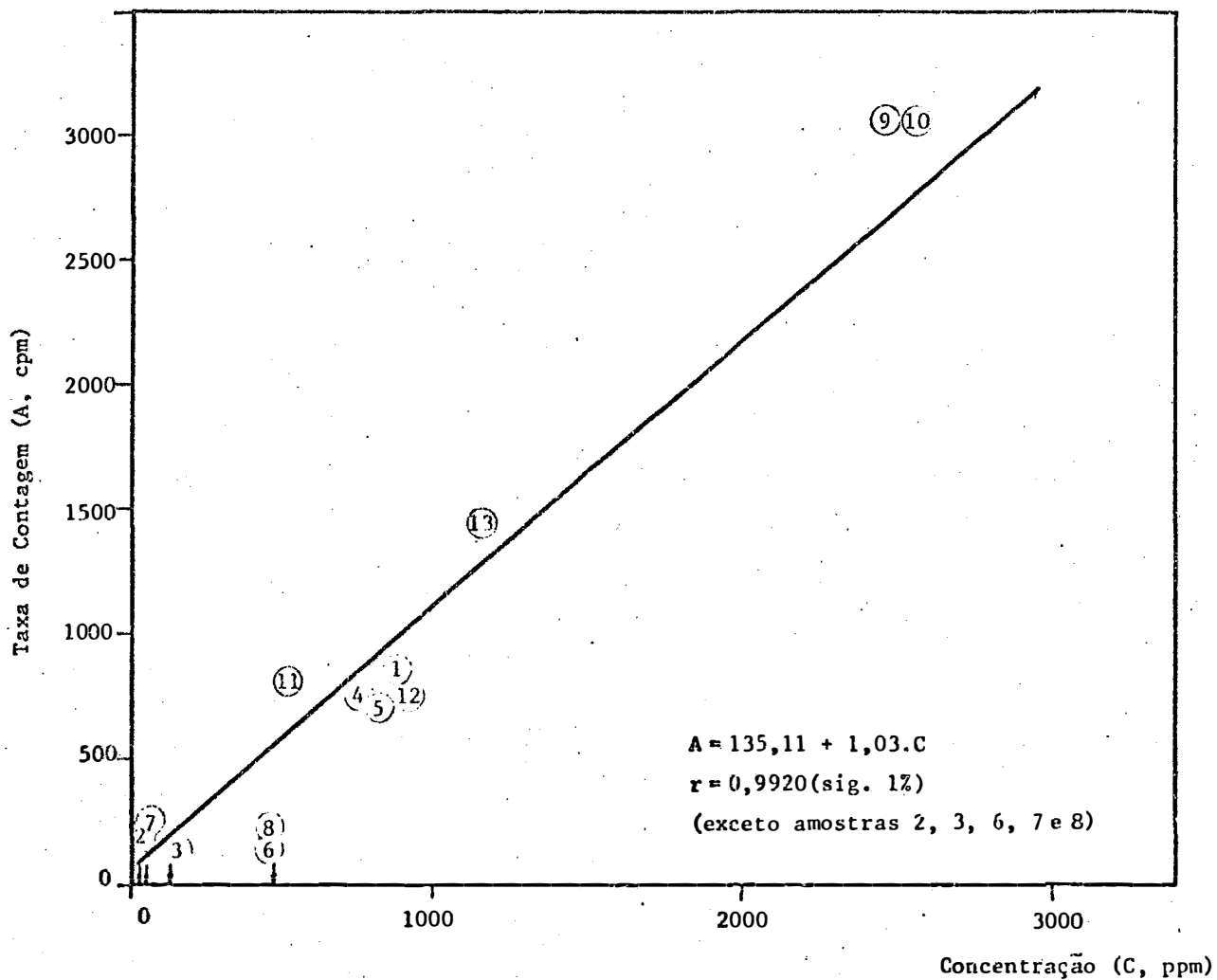


FIGURA 40 - Taxa de contagem dos raios gama do Mn-56 (cpm), obtida na análise por ativação ao término da irradiação, em relação à concentração de manganês (em ppm), determinada por via química (espectrofotometria de emissão atômica). Os dados referentes à amostra 4 estão divididos por 10, para melhor visualização gráfica.

A amostra 1 tem praticamente o mesmo teor de Cu que a amostra 3, mas no entanto, apresenta um teor de sódio de 0,04%, bem menor que o da amostra 3 (20,40%). Neste caso, a eliminação da interferência de altas concentrações de Na sobre a determinação do Cu não pode ser contornada utilizando-se tempos diferentes de irradiação e resfriamento, pois os dois radioisótopos em questão têm meias-vidas aproximadamente iguais.

Por outro lado, a amostra 13, com 376 ppm de Cu e, talvez a amostra 9, com 49 ppm, tiveram uma interferência devido à formação do Mn-56, pois essas amostras contêm um teor relativamente alto de Mn. Neste caso, fazendo-se uma detecção após um tempo longo de resfriamento em relação à meia-vida do Mn-56, essa interferência poderia ser contornada. Deve ser ressaltado que essa interferência é devida à baixa concentração do Cu nas amostras, pois as amostras 4 e 10, com teores de Cu de 5527 e 22510 ppm, tem os fotopicos do Cu-64 bem visíveis nos espectros, apesar da alta concentração de Mn (6668 e 2613 ppm, respectivamente).

Apesar de se ter somente quatro pares de dados de atividade e concentração, foi obtida uma regressão linear com coeficiente também significativo ao nível de 1% (Figura 41).

$$A = 20,84 + 0,050 \cdot C \quad r = 0,9997$$

onde C é a concentração de Cu, em ppm.

Deve ser ressaltado que a sensibilidade analítica obtida para o Na, Mn e Cu foi com uma fonte de nêutrons de Cf-252, de atividade relativamente baixa (11,3 mCi), em relação às encontradas no mercado. Em pregando-se uma fonte mais intensa, por exemplo, da ordem de 10 vezes, ter-

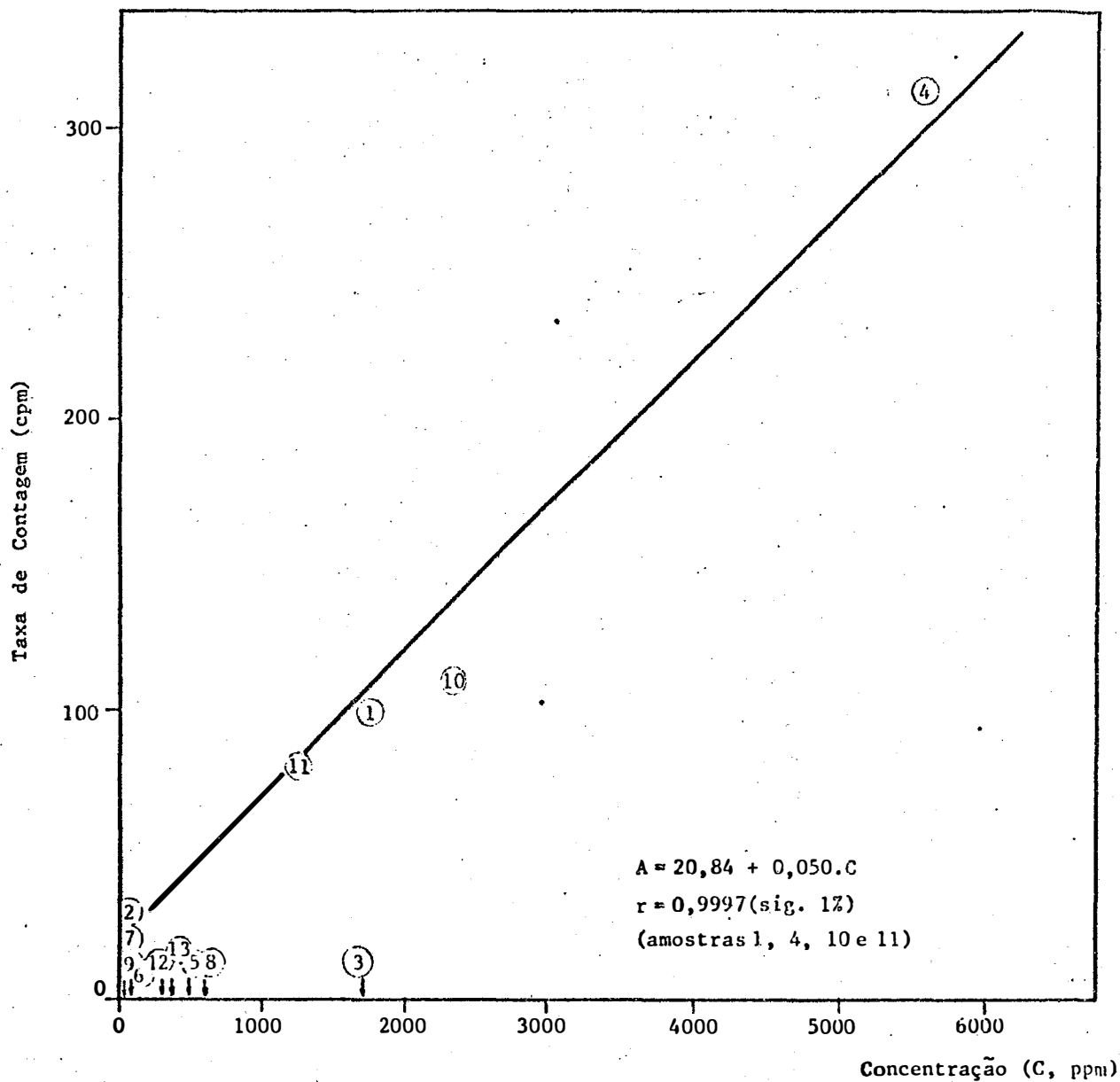


FIGURA 41 - Taxa de contagem dos raios gama do Cu-64 (cpm), obtida na análise por ativação ao término da irradiação, em relação à concentração de Cu (em ppm), determinada por via química (espectrofotometria de emissão atômica). Os dados referentes à amostra 4 estão divididos por 10, para melhor visualização gráfica.

se-ia uma sensibilidade 10 vezes maior nas mesmas condições analíticas, ou então essa sensibilidade poderia ser mantida com tempos de irradiação bem menores.

6.6. Espectro da fonte de Am-241

Com a finalidade de se obter o espectro da fonte de Am-241, esta foi colocada em um recipiente cilíndrico de chumbo, tendo este um o rifício circular de 1 mm^2 de secção. Esta blindagem foi, então, colocada diretamente sobre o detector e, desta forma, obteve-se o espectro de pulsos mostrado na Figura 42. Pode-se visualizar nesta figura os raios gama de 26,3 e 59,5 keV, emitidos pelo Am-241.

6.7. Blindagem da fonte de Am-241

A seguir, a fonte radioativa foi colocada na blindagem descrita no item 4.5 e obtido novo espectro, mostrado na Figura 43a. Pode-se notar, então, o aparecimento dos raios X-L do Pb e dos raios X-K do Sb, conforme descrito anteriormente. Na Figura 43b, a posição da fonte é a mesma, porém, as paredes internas da blindagem de Pb encontram-se revestidas por uma lâmina de cobre de 0,36 mm, podendo-se notar a acentuada diminuição da altura do pico dos raios X-L do Pb e dos raios X-K do Sb, mas por outro lado, o aparecimento dos raios X-K do cobre.

Finalmente, na Figura 43c, a blindagem se encontra reves-

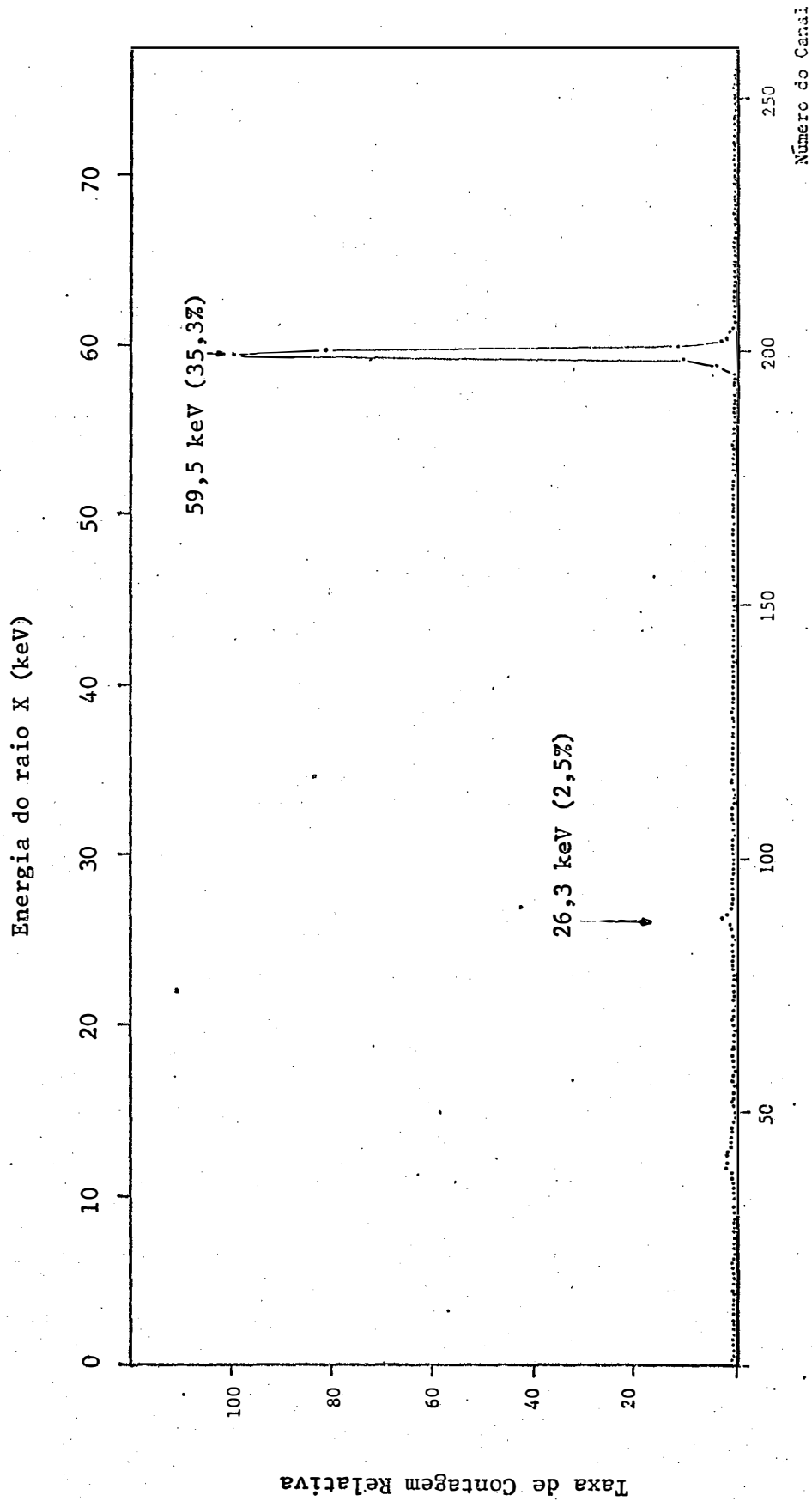


FIGURA 42 - Espectro de pulsos da fonte colimada de Am-241, colocada diretamente sobre o detector semicondutor de Si(Li).

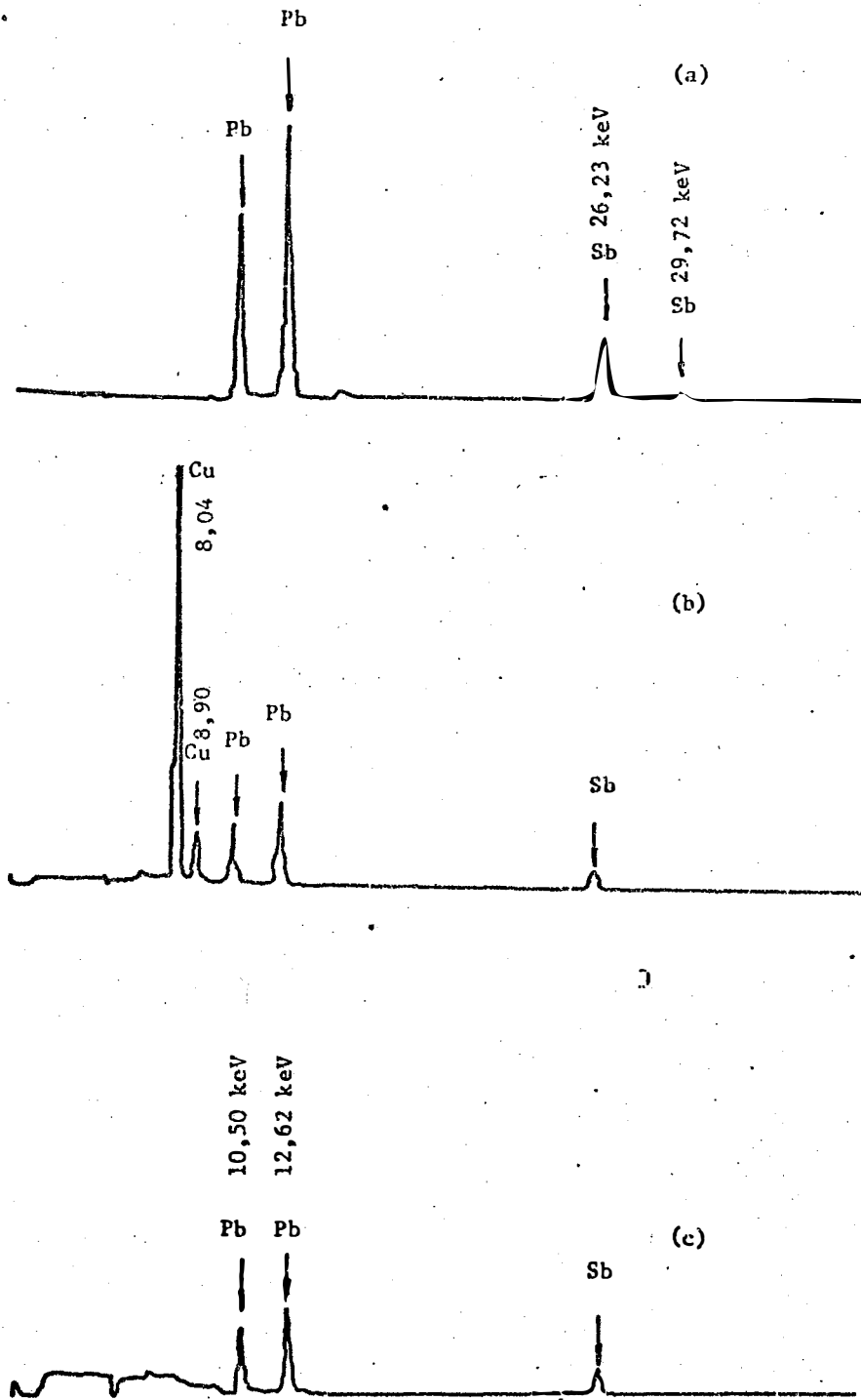


FIGURA 43 - Espectro de pulsos da fonte de Am-241 dentro da blindagem: (a) sem revestimento interno; (b) revestida internamente com uma lâmina de cobre; (c) revestida internamente com uma lâmina de cobre e uma de alumínio.

tida com uma lâmina de cobre (0,36 mm) e uma lâmina de Al (0,1 mm), conseguindo-se, desta forma, eliminar os raios X-K do cobre e manter a redução dos picos dos raios X do Pb e Sb.

6.8. Efeito da matriz na dispersão dos raios X e γ

A fim de se observar o efeito de dispersão dos raios X e γ provocado pelos elementos constituintes da matriz, a qual apresenta elementos com baixo número atômico, colocou-se no lugar da amostra uma peça de lucite, que também é constituída por elementos leves.

Na Figura 44, a fonte de amerício se encontra em sua posição normal e a peça de lucite na posição da amostra. Pode-se observar que no início do espectro (energias baixas), a altura dessa região torna-se muito maior, isto ocorrendo devido ao espalhamento da radiação provocada pela colocação da peça de lucite e ainda há de se notar os picos dos raios X-L do Pb da blindagem, mas os picos dos raios X-K do Sb já não aparecem, pois podem estar sendo absorvidos pelo lucite.

Na Figura 44, nota-se ainda, na região de alta energia, uma elevação da taxa de contagem em relação à Figura 43c e também aparece um outro pico, devido ao retroespalhamento da radiação gama de 26,3 keV do Am-241.

A Figura 45 apresenta a mesma situação, porém, incluindo-se um revestimento de alumínio (0,3 mm) no furo de colimação, pois notou-se que os raios X-L do chumbo, que aparecem na Figura 44, poderiam estar

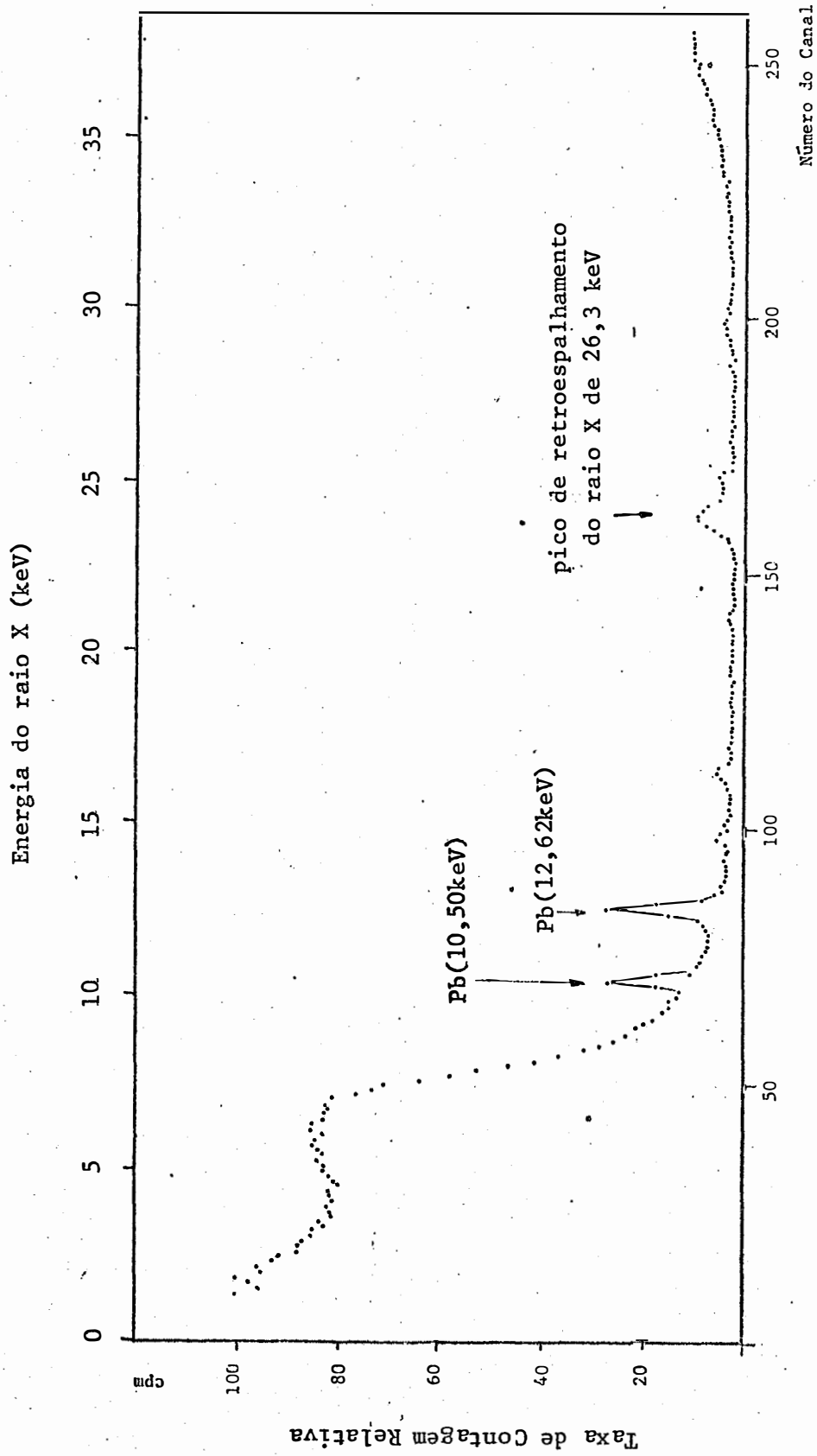


FIGURA 44 - Espectro de pulsos da fonte de Am-241, com uma peça cilíndrica de lucite colocada na posição da amostra.

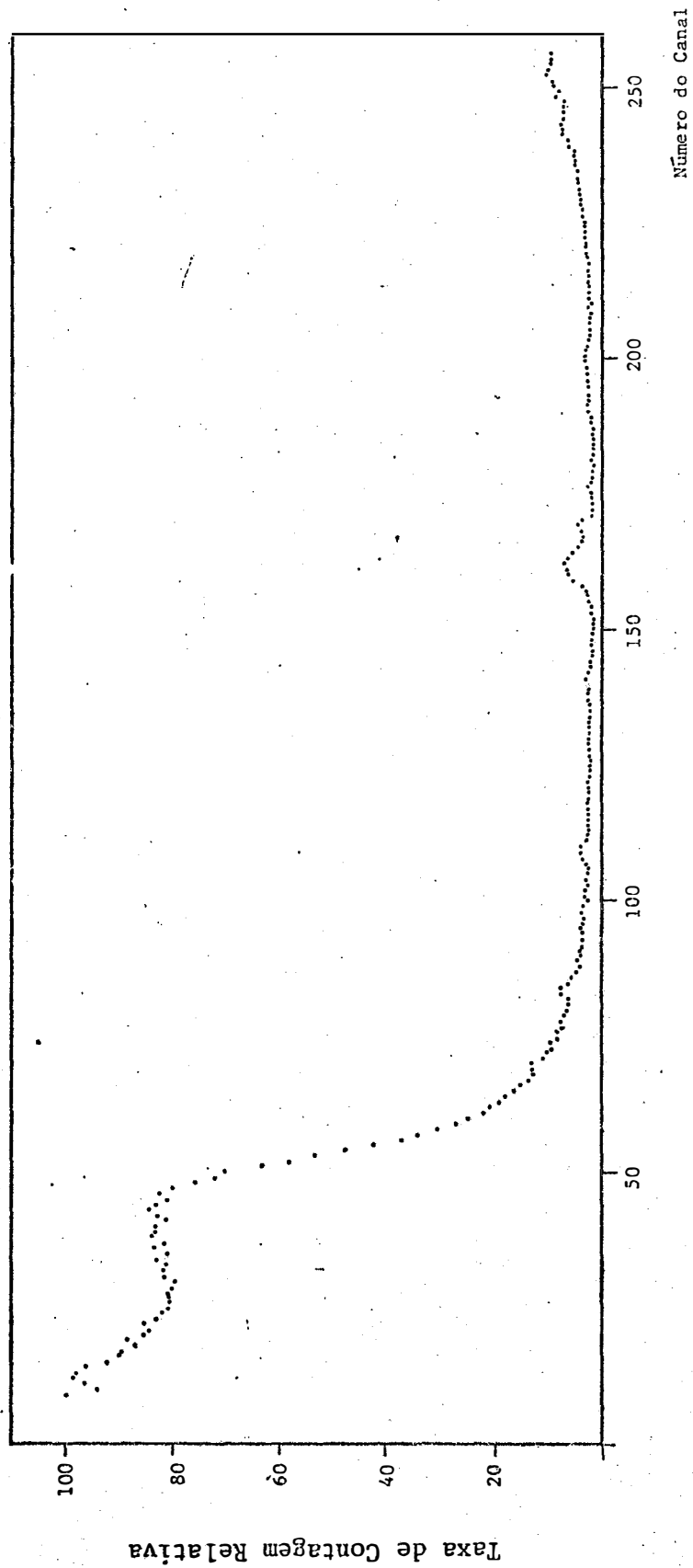


FIGURA 45 - Espectro de pulsos da fonte de Am-241, com peça de lucite e revestimento no furo de colimação da blindagem.

sendo aí produzidos. Pode-se observar nesta figura que os picos do chumbo produzidos na blindagem são praticamente eliminados, mas continuando no espectro o pico de retroespalhamento devido ao raio gama de 26,3 keV do Am-241.

6.9. Análise das amostras por fluorescência de raios X

No estudo da influência da forma e espessura da amostra (item 5.4) na taxa de contagem, verificou-se um aumento até a massa de 3 g para o material em pó; após este valor, a variação da massa não afetou significativamente a taxa de contagem (Figura 46). Já, para a amostra em forma de pastilha, esta massa reduz-se a 1,5 g e os dados também são mostrados na Figura 46.

Na Figura 47, está relacionada a taxa de contagem em função da densidade superficial para as duas formas de amostra, onde pode-se observar que, para densidades superficiais acima de 1 g.cm^{-2} , a forma da amostra não tem influência na taxa de contagem para o iodo.

Para as amostras na forma de pastilha, irradiadas e detectadas conforme descrição já feita no item 5.4, pode-se visualizar nos espectros de pulsos, vários picos devido a alguns elementos (Figura 48 a 60). Desse modo, pode-se perceber, em algumas amostras, os picos de baixa intensidade devido aos elementos Ca, Fe, Cu e Zn, sendo que na maioria das amostras, também aparecem os picos nítidos dos elementos I e Ba.

Com referência ao iodo e bário, foi calculada a área sob

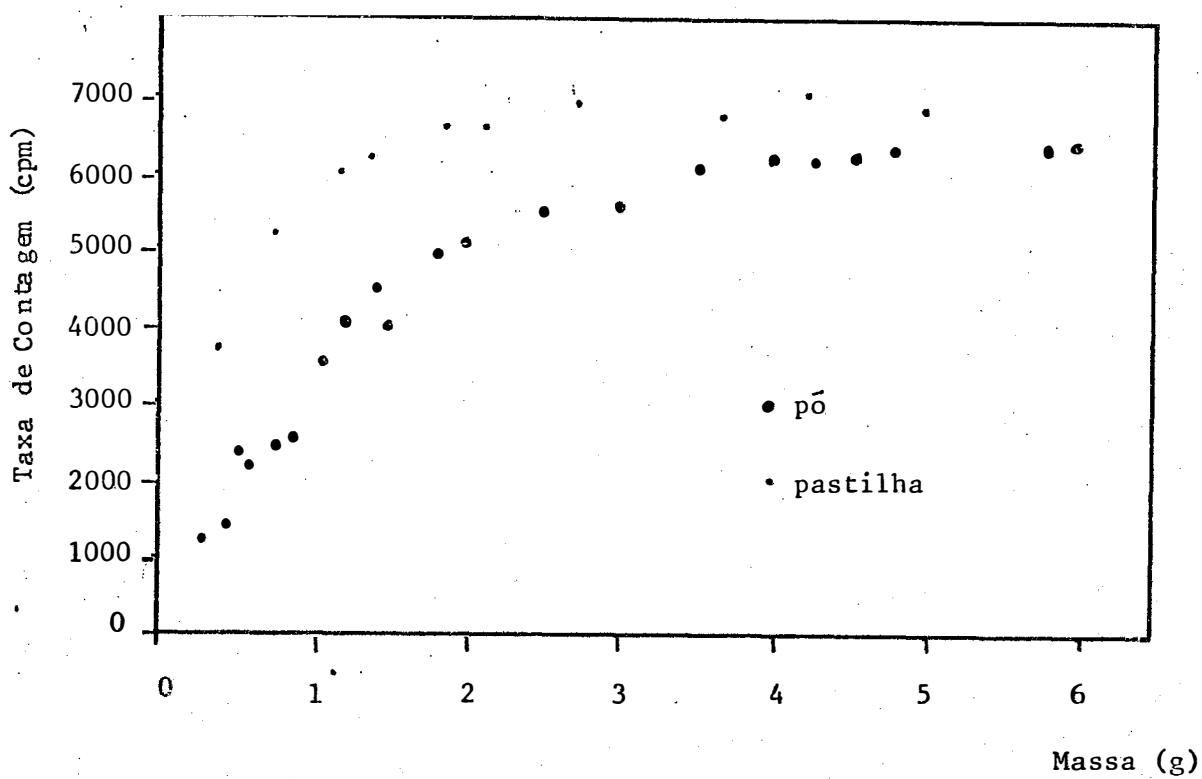


FIGURA 46 - Relação entre a taxa de contagem (cpm) do raio X do iodo e a massa da amostra (gramas), em pó e pastilhas.

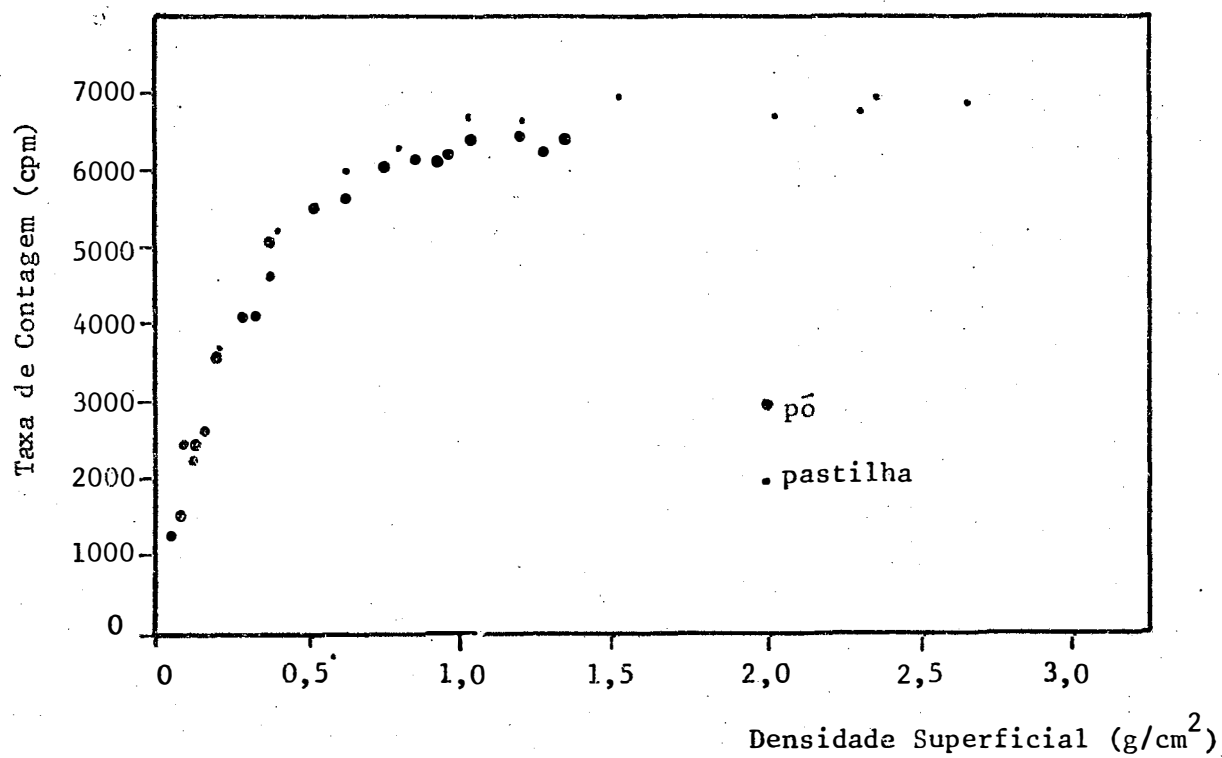


FIGURA 47 - Relação entre a taxa de contagem (cpm) do raio X do iodo e a densidade superficial (g/cm^2), para as duas fôrmas de amostra.

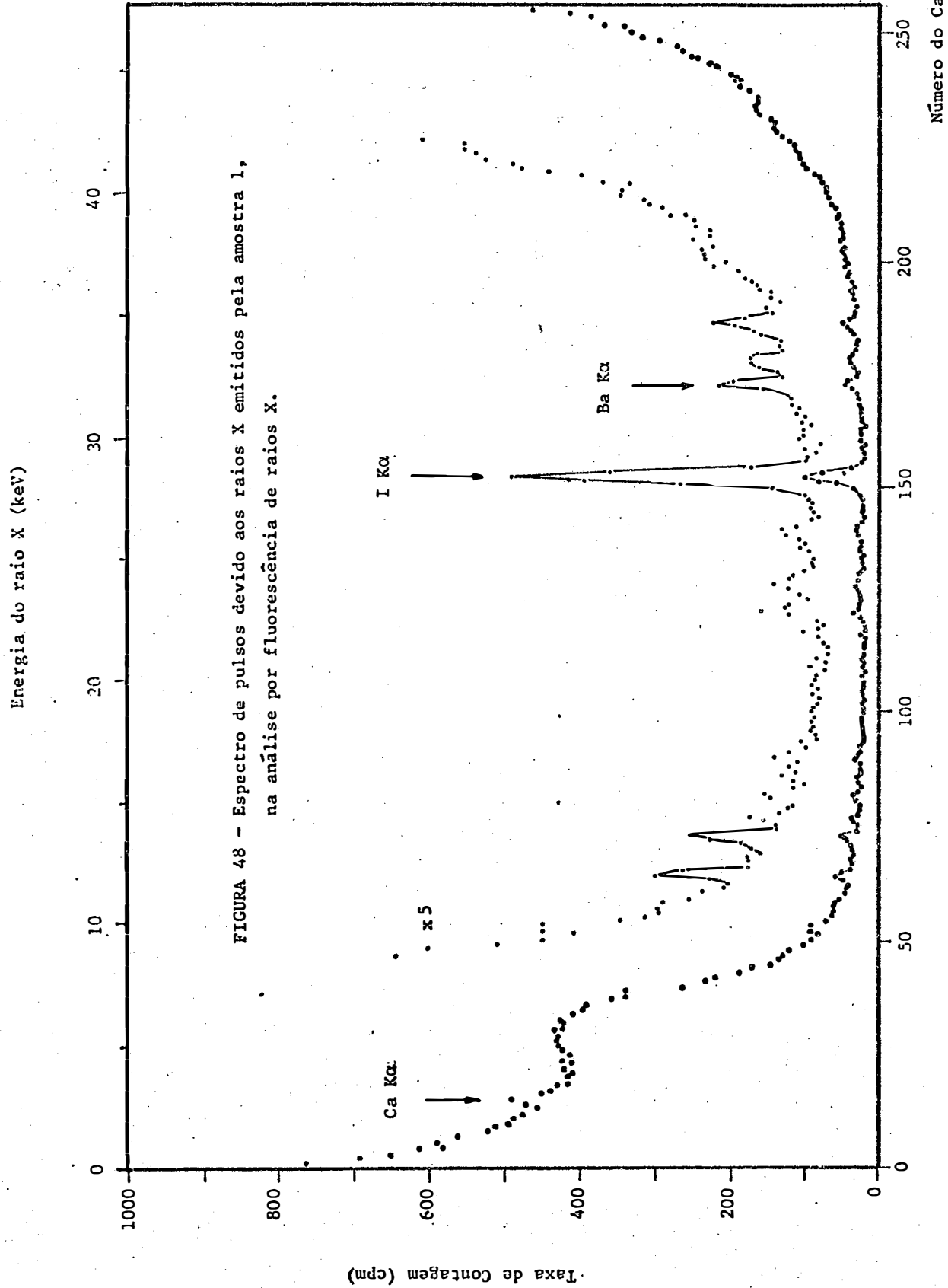


FIGURA 48 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 1, na análise por fluorescência de raios X.

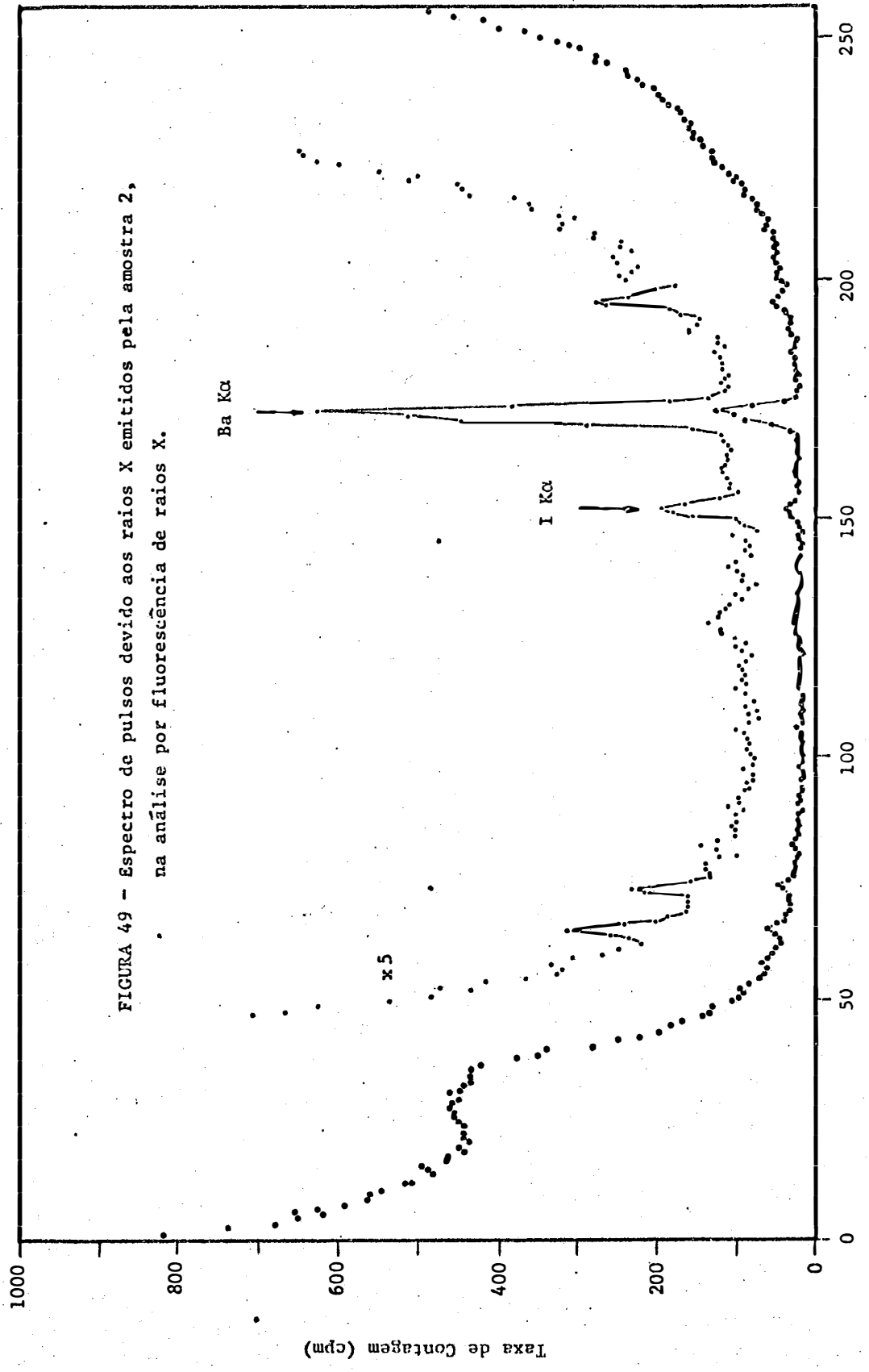


FIGURA 49 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 2, na análise por fluorescência de raios X.

Número do Canal

Taxa de Contagem (cpm)

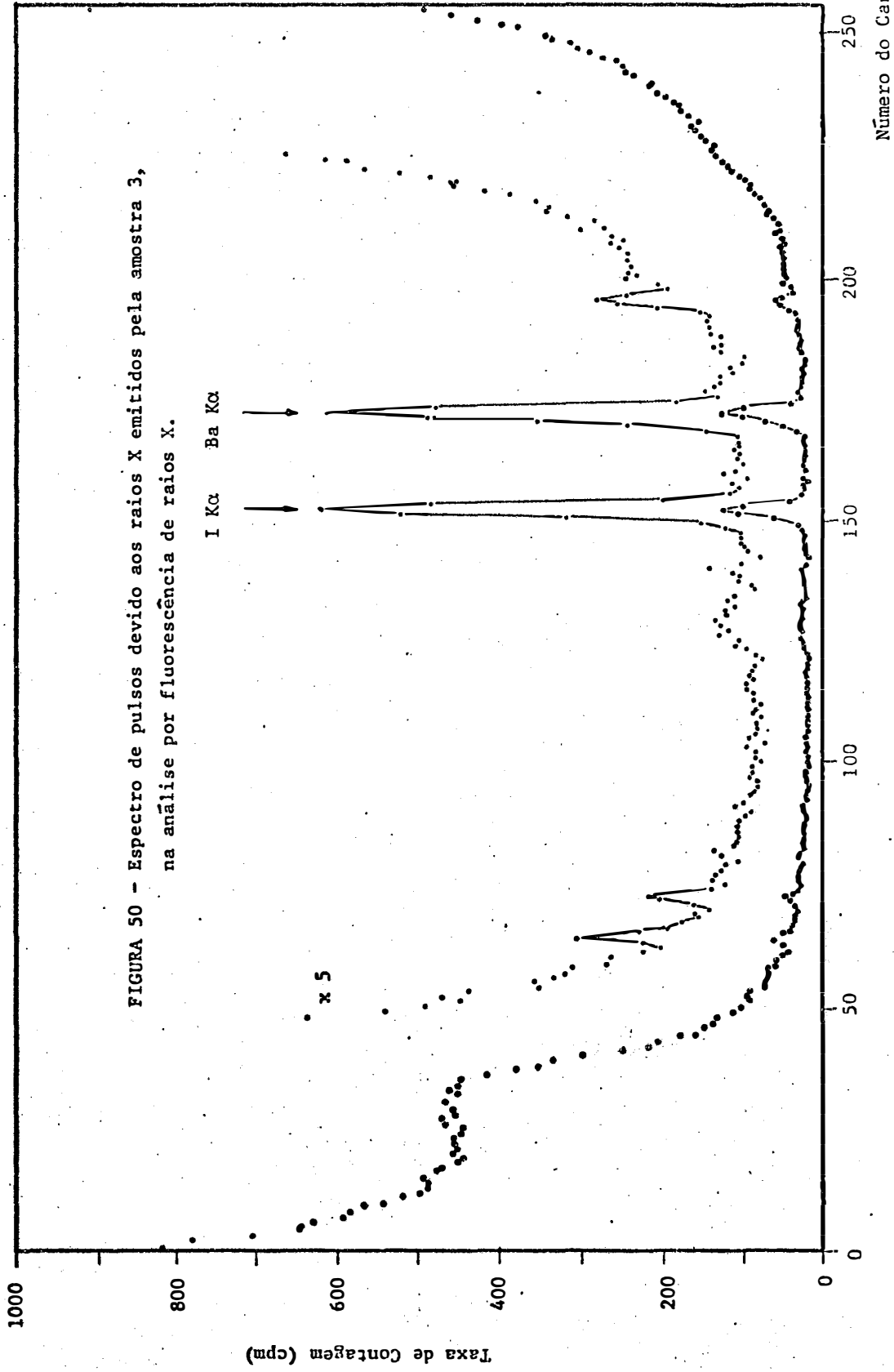


FIGURA 50 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 3, na análise por fluorescência de raios X.

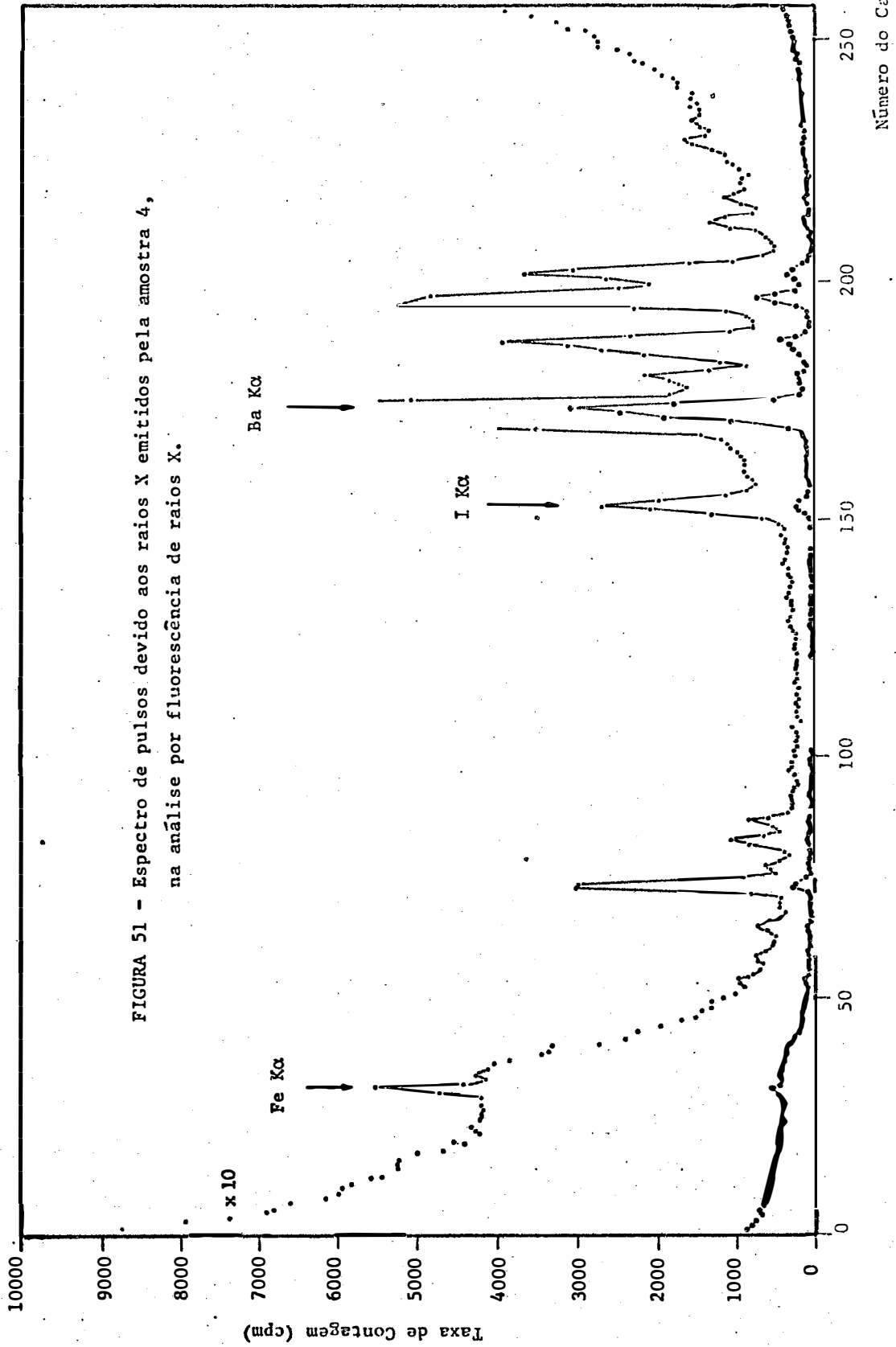
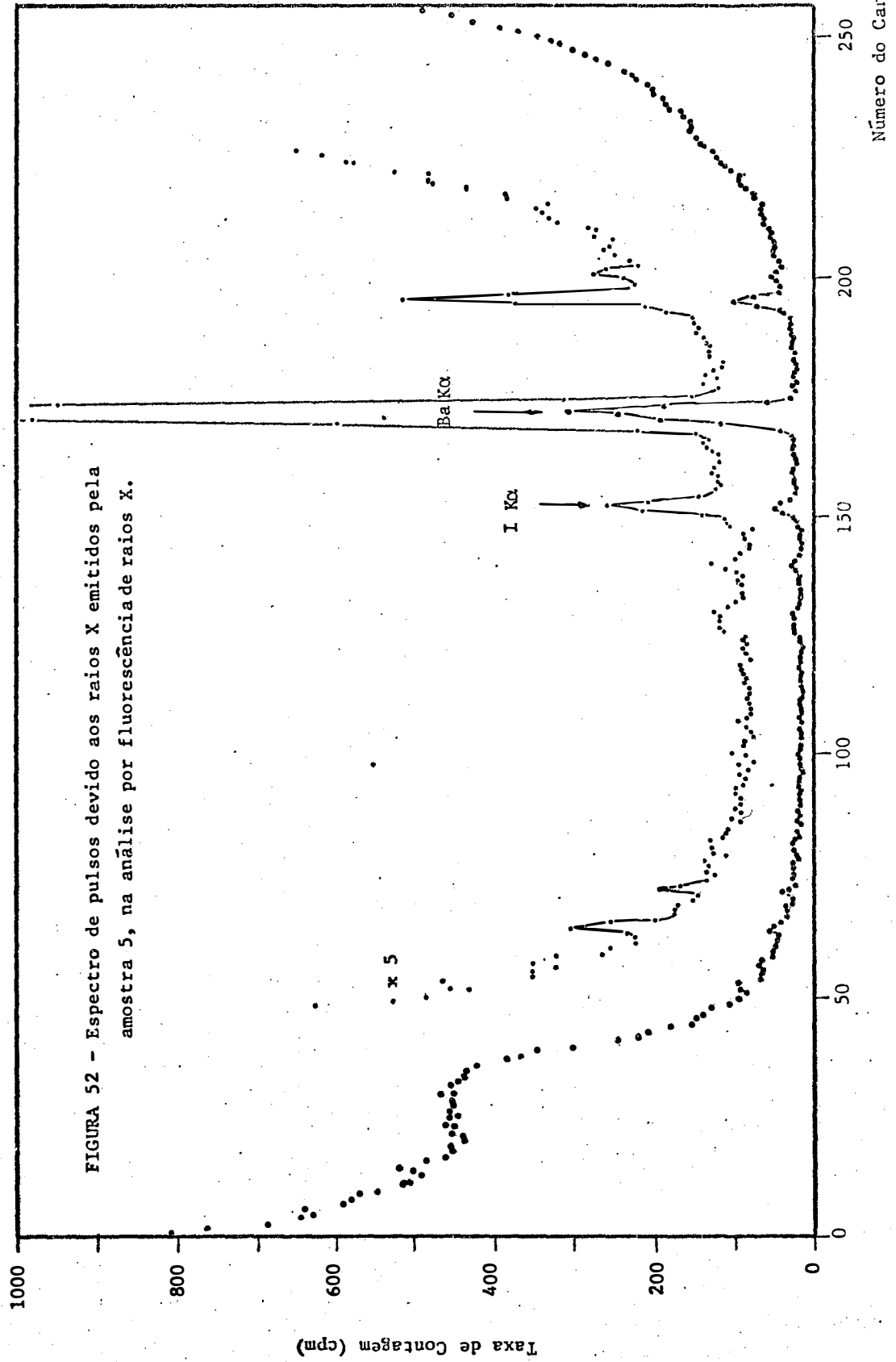


FIGURA 51 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 4, na análise por fluorescência de raios X.



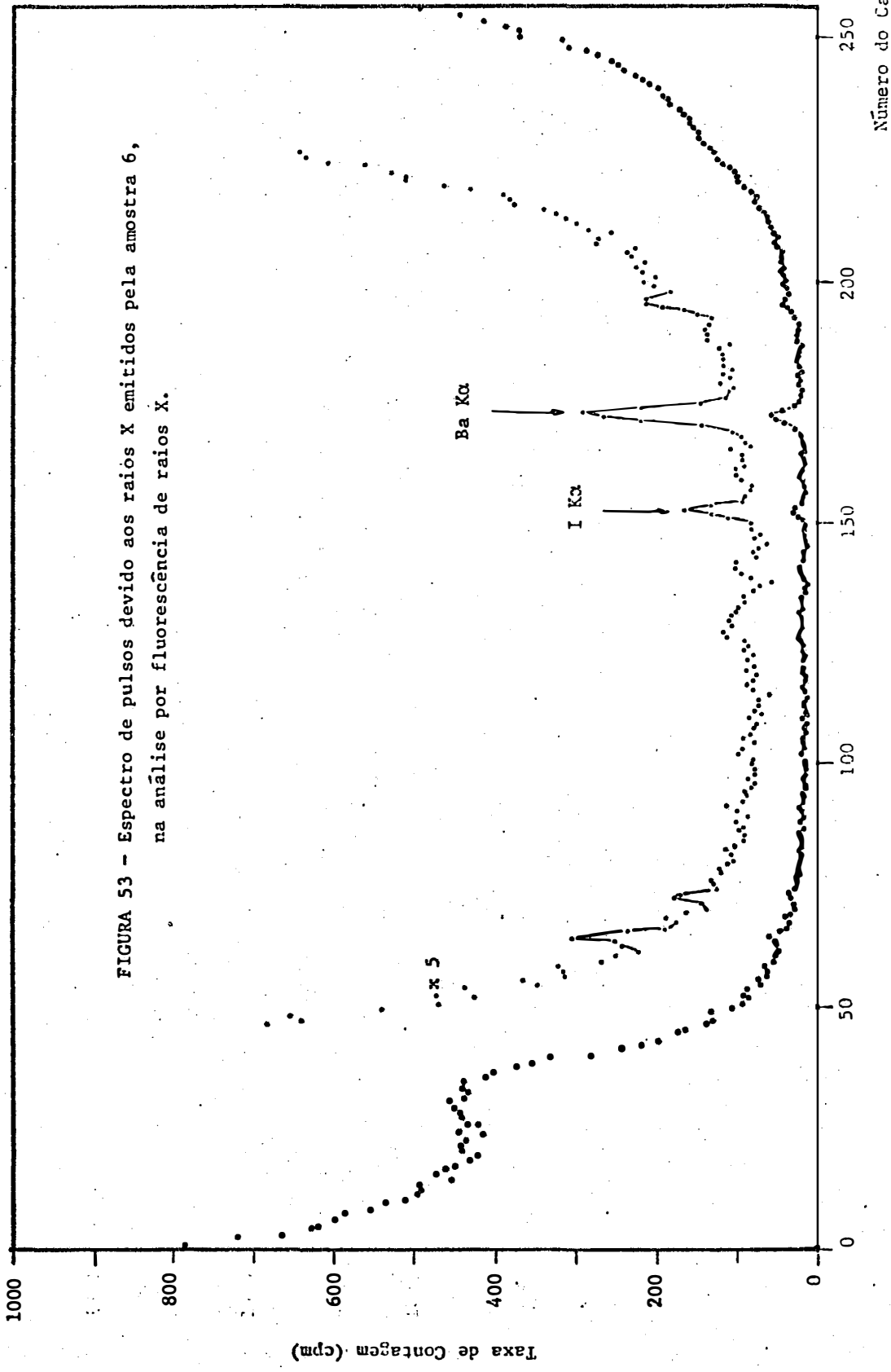
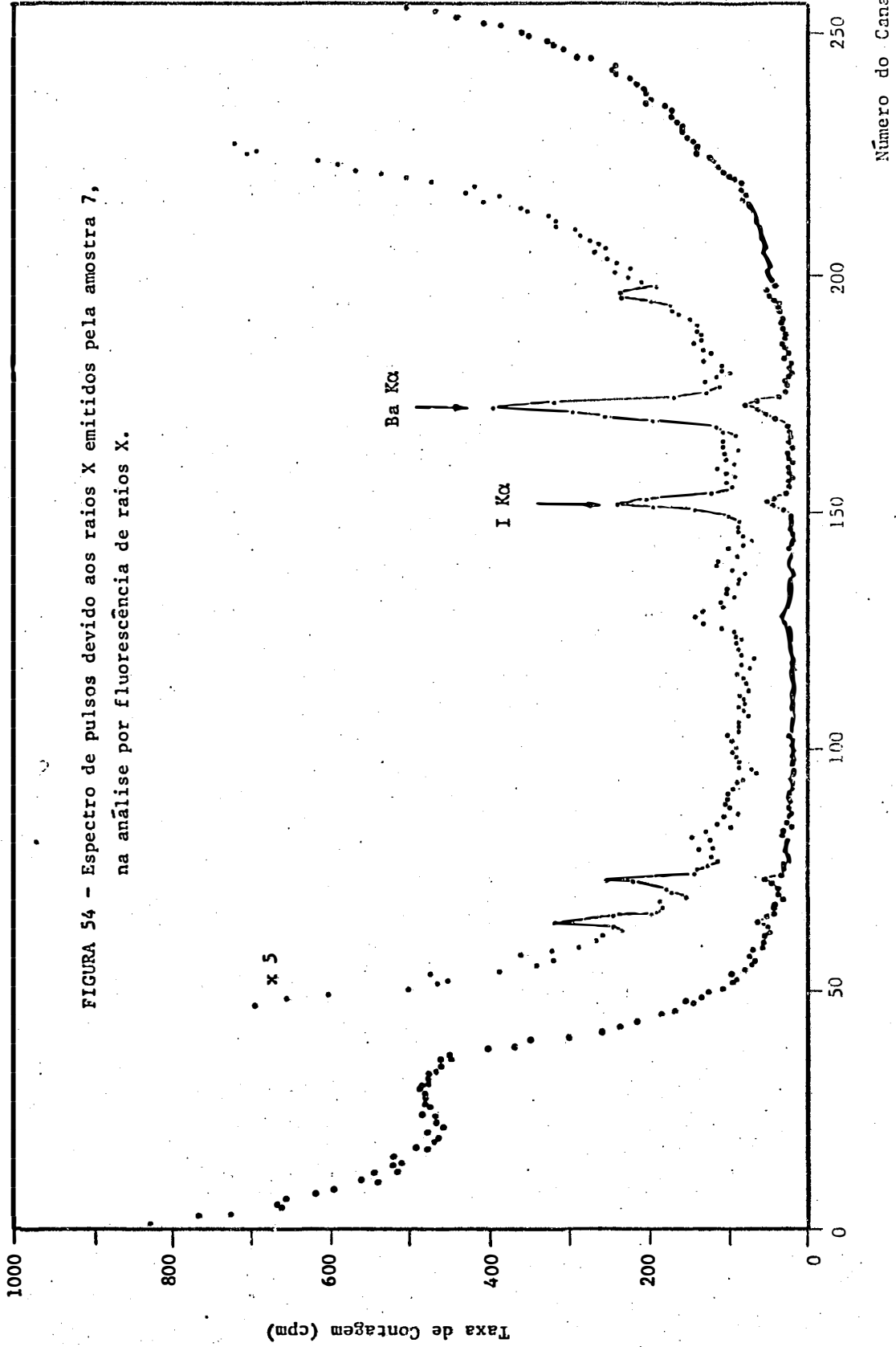


FIGURA 53 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 6, na análise por fluorescência de raios X.



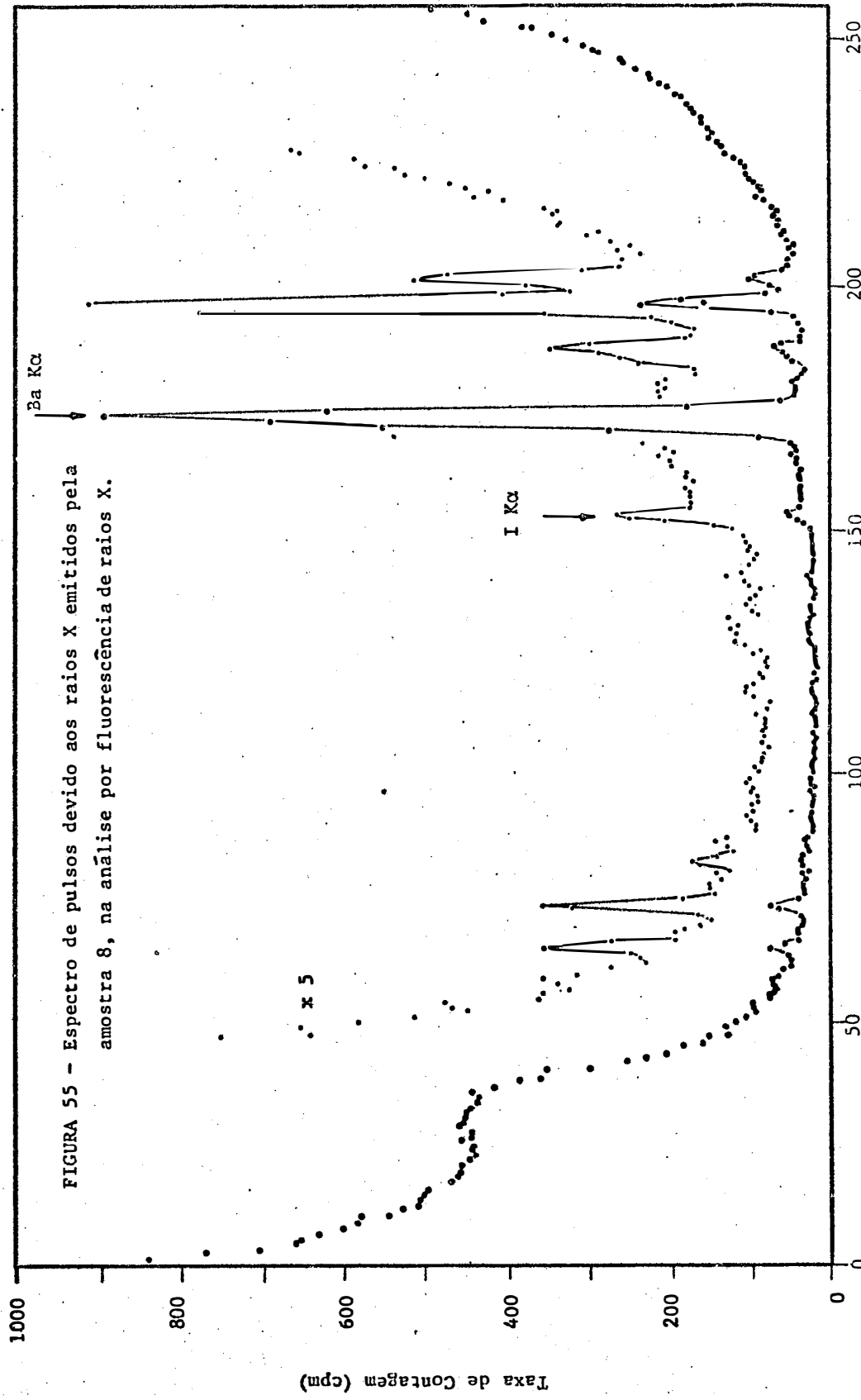
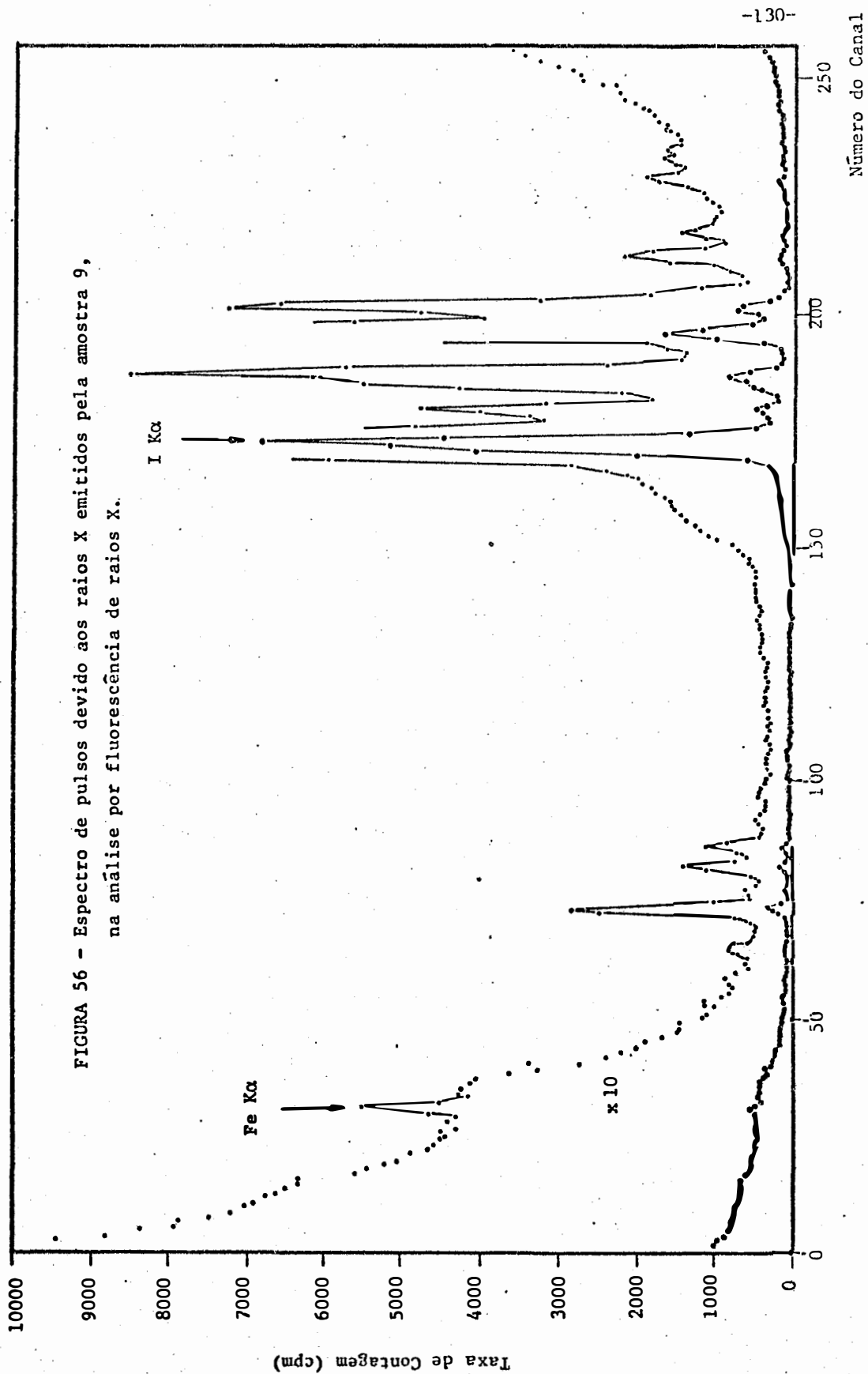


FIGURA 55 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 8, na análise por fluorescência de raios X.



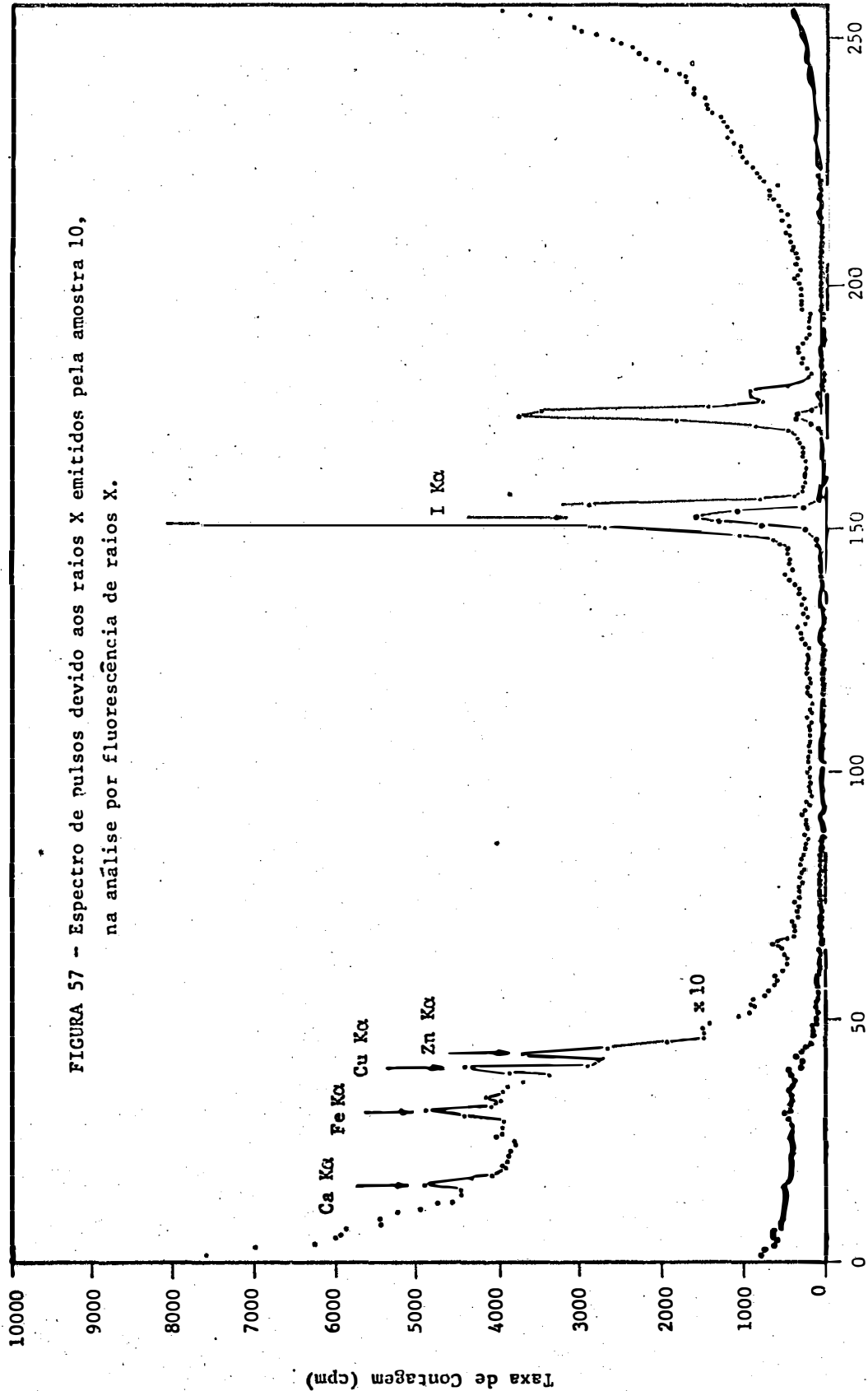


FIGURA 57 -- Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 10, na análise por fluorescência de raios X.

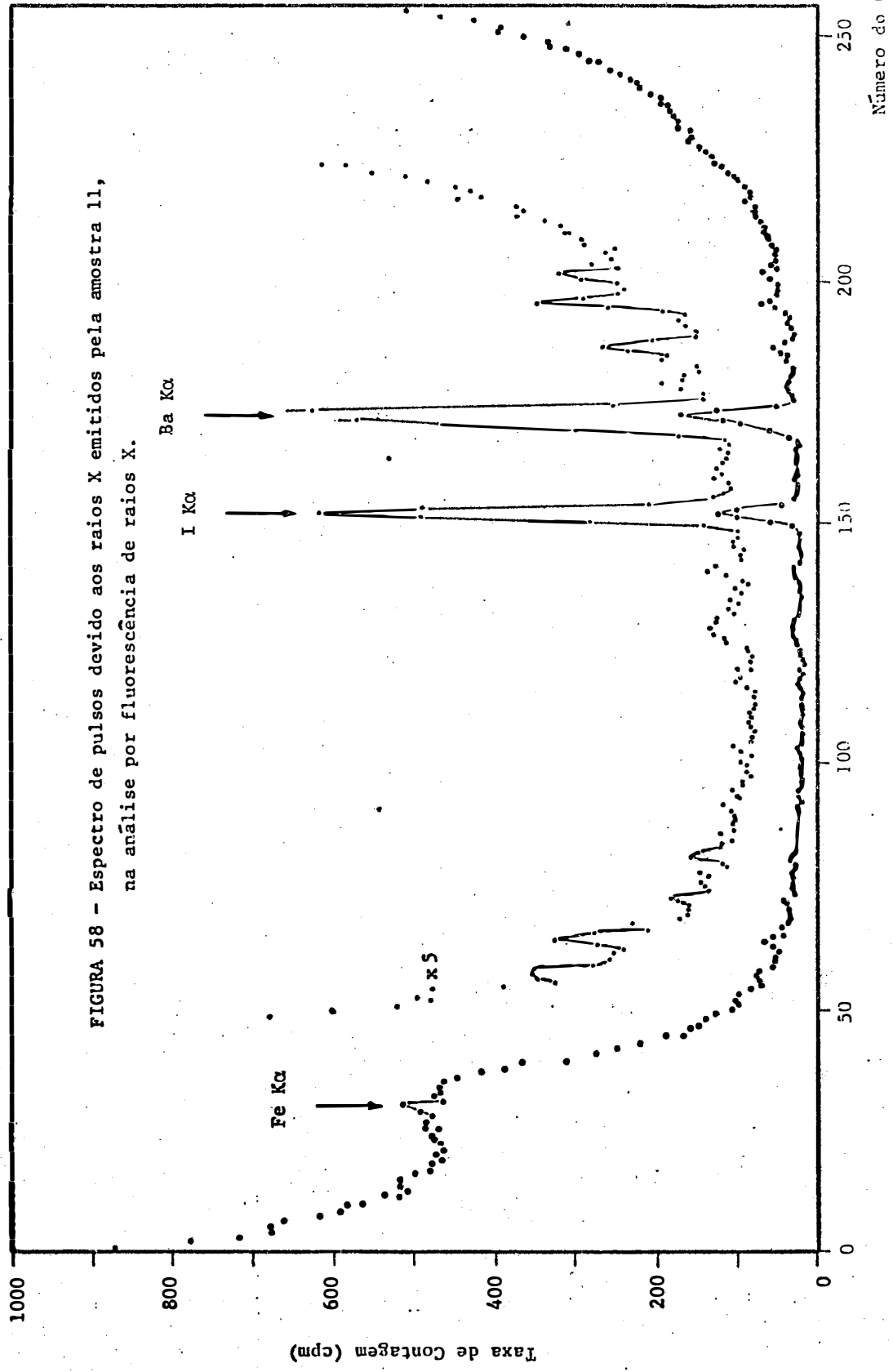


FIGURA 58 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 11, na análise por fluorescência de raios X.

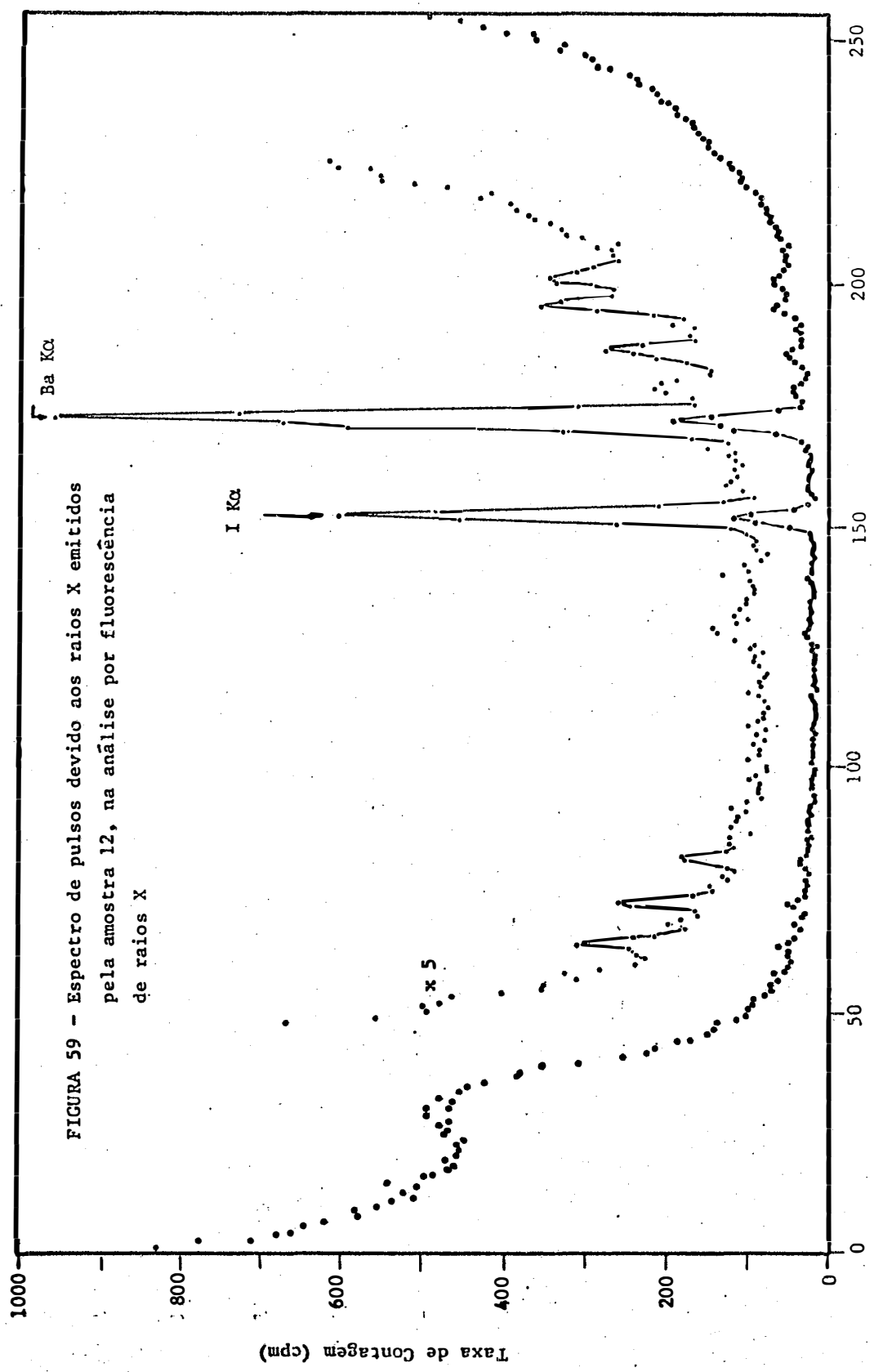


FIGURA 59 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 12, na análise por fluorescência de raios X

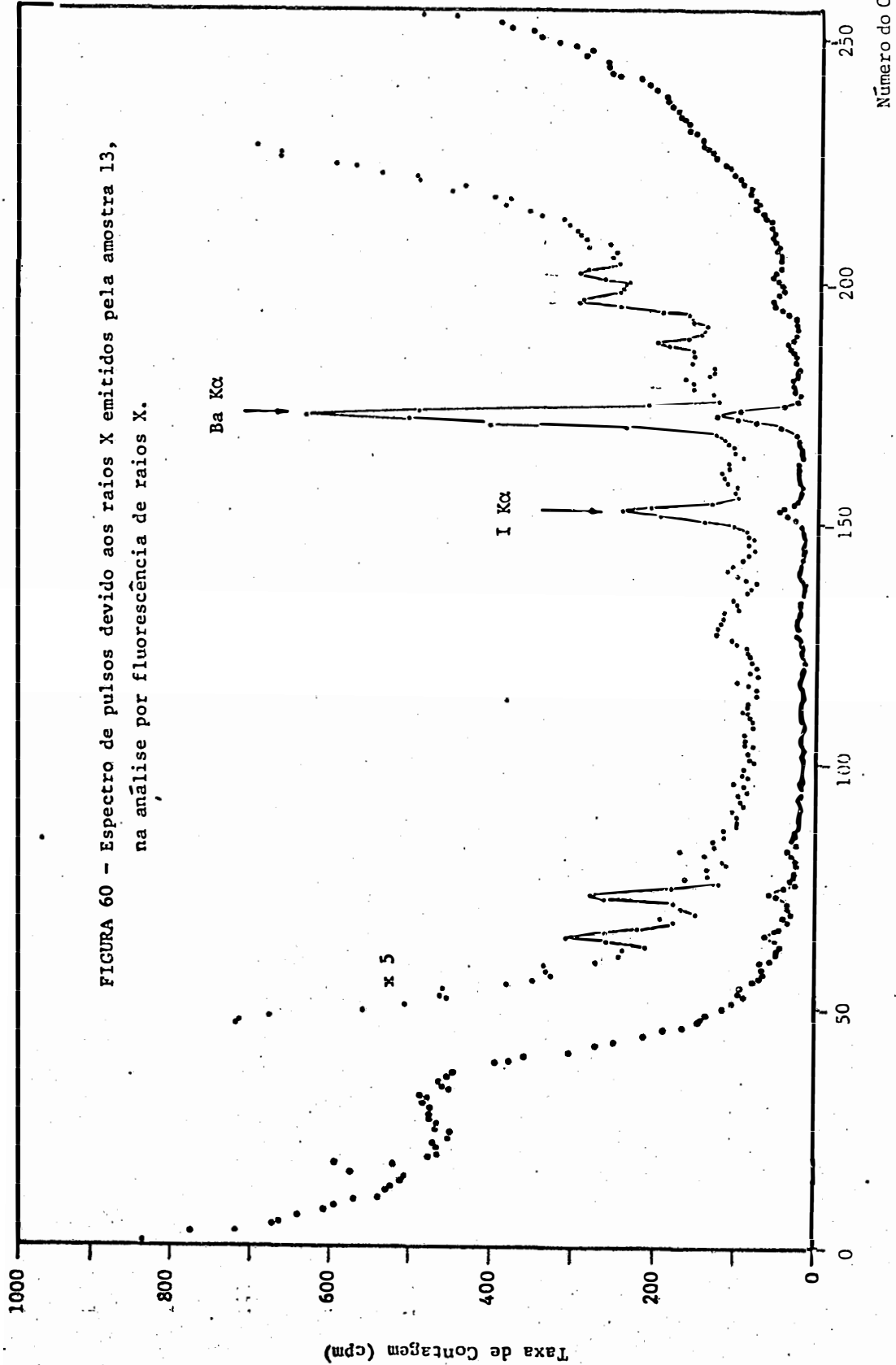


FIGURA 60 - Espectro de pulsos devido aos raios X emitidos pela amostra 13, na análise por fluorescência de raios X.

o pico dos raios X $K\alpha$, sendo a atividade ou taxa de contagem apresentada na Tabela 12. Os raios X $K\beta_1$ e $K\beta_2$, emitidos pelo iodo, têm as energias 32,29 e 33,02 keV, com intensidades de emissão de 18 e 4%, respectivamente, bem próximas aos raios X $K\alpha$ emitidos pelo bário, com 32,00 keV, não sendo possível separá-los devido à resolução do detector utilizado. Desse modo, há uma interferência dos raios X $K\beta$ emitidos pelo iodo na região do pico $K\alpha$ do bário.

Com uma amostra contendo iodo, na forma de NaI, essa interferência foi estimada em 14,2%, ou seja, para cada 100 raios X detectados no pico $K\alpha$ do iodo, são detectados 14,2 raios X $K\beta$ na região $K\alpha$ do bário. Devido a essa interferência, a taxa de contagem real do bário é menor do que a calculada simplesmente como a área sob o pico $K\alpha$ do bário. Na Tabela 12 é apresentada a taxa de contagem corrigida do bário, para as diversas amostras.

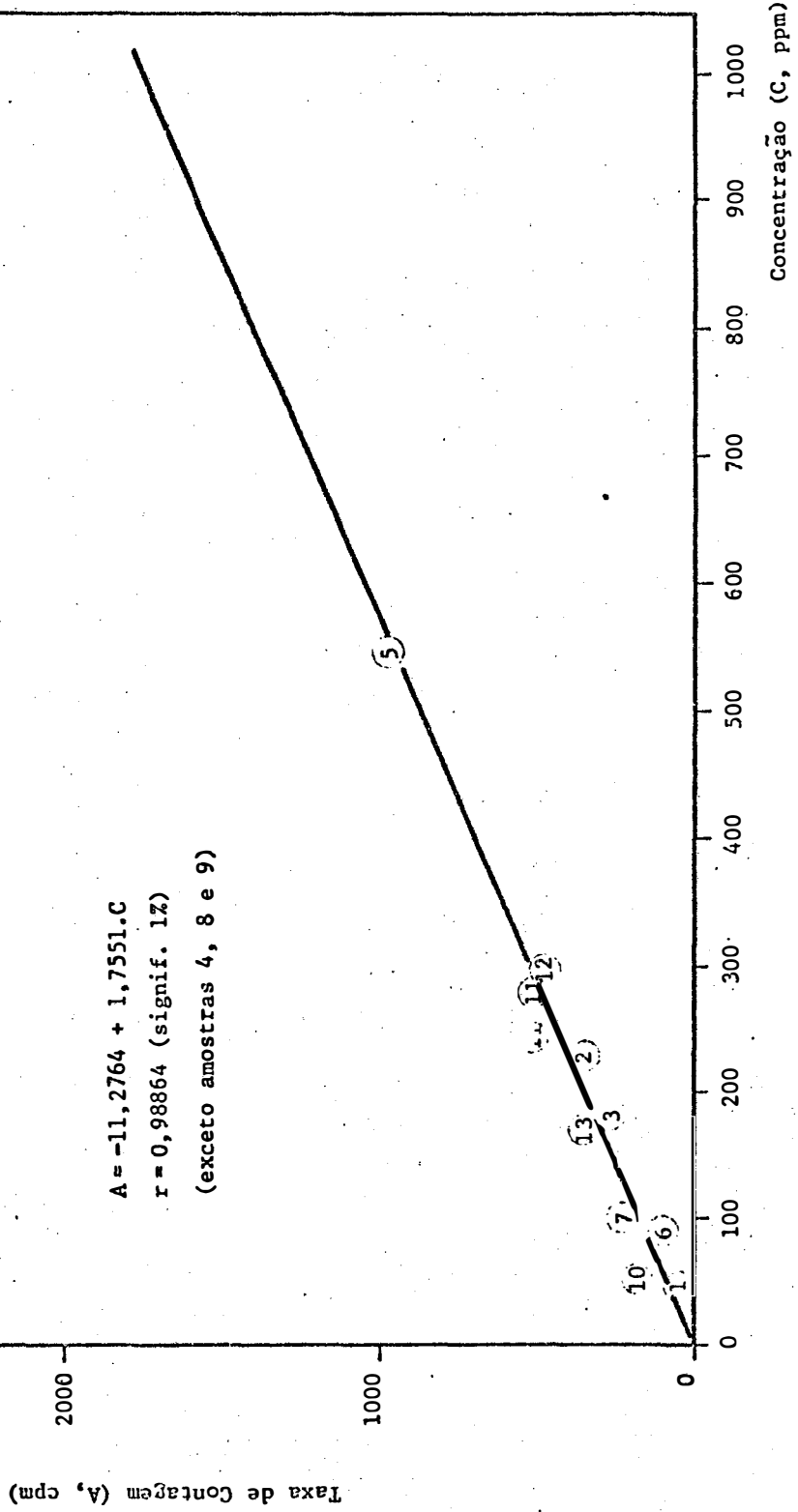
6.10. Comparação entre a análise por fluorescência de raios X e análise química

Na Figura 61, é apresentado um gráfico da taxa de contagem versus a concentração de bário determinada pelo método químico. Análises preliminares por fluorescência de raios X indicavam que a amostra 9 apresentava um alto teor de bário, enquanto que a amostra 4 deveria ter uma concentração de aproximadamente 50% em relação à amostra 9, seguida da amostra 8, com aproximadamente 10%, e as demais amostras com teores bastante baixos em relação a essas três amostras. Os espectros de pulsos

TABELA 12 - Taxa de contagem (cpm) obtida para o iodo e bário, na análise por fluorescência de raios X.

Amostra (nº)	Taxa de Contagem (cpm)		Taxa de Contagem Corrigida (cpm)
	iodo	bário	bário
1	249,45	43,25	7,83
2	62,60	342,10	333,21
3	323,05	335,35	289,48
4	649,40	10061,40	9969,18
5	86,40	962,25	949,98
6	46,05	133,95	127,41
7	89,40	186,55	173,85
8	70,80	2898,30	2888,25
9	-	21988,00	21988,00
10	4851,40	848,70	159,80
11	319,85	465,05	419,63
12	316,65	550,70	505,74
13	89,25	359,00	346,33

FIGURA 61 - Taxa de contagem dos raios X do bário (cpm), obtida na análise por fluorescência de raios X em relação à concentração de Ba (ppm), de terminada por via química (espectrofotometria de emissão atômica).



Taxa de Contagem (A, cpm)

Concentração (C, ppm)

definitivos vieram a confirmar esses dados, conforme indicam as atividades dessas amostras na Tabela 12.

Entretanto, a amostra 4 apresentou pelo método químico uma concentração de bário bem inferior à esperada, inclusive menor que as apresentadas pelas amostras 5, 8 e 12, cujas taxas de contagem são inferiores à da amostra 4. Por outro lado, a amostra 8 apresentou uma concentração, por via química, maior que a esperada. A amostra 9, apesar da concentração química dar um resultado bastante elevado, ou seja, apresentar uma concentração máxima em bário, os dados dessa amostra são bastante dispersivos em relação às demais. Assim, excetuando-se as amostras 4, 8 e 9, foi feita uma regressão linear entre a atividade A (cpm) e a concentração química de bário C (em ppm), obtendo-se a equação

$$A = -11,2764 + 1,7551 C \quad r = 0,98864$$

com coeficiente de correlação significativo ao nível de 1%.

Os métodos químicos utilizados para a determinação da concentração de iodo nas amostras não se mostraram eficazes, conforme discutido no item 5.8, e desse modo não foi possível a determinação desse elemento por via química.

Lembrando-se que os raios X K α emitidos pelo iodo e pelo bário tem energias muito próximas, e conseqüentemente as eficiências de detecção para esses raios X devem ter valores bem próximos, pode-se pensar em estimar a concentração de iodo através da regressão linear obtida para o bário. Desse modo, a equação acima pode ser reescrita na forma

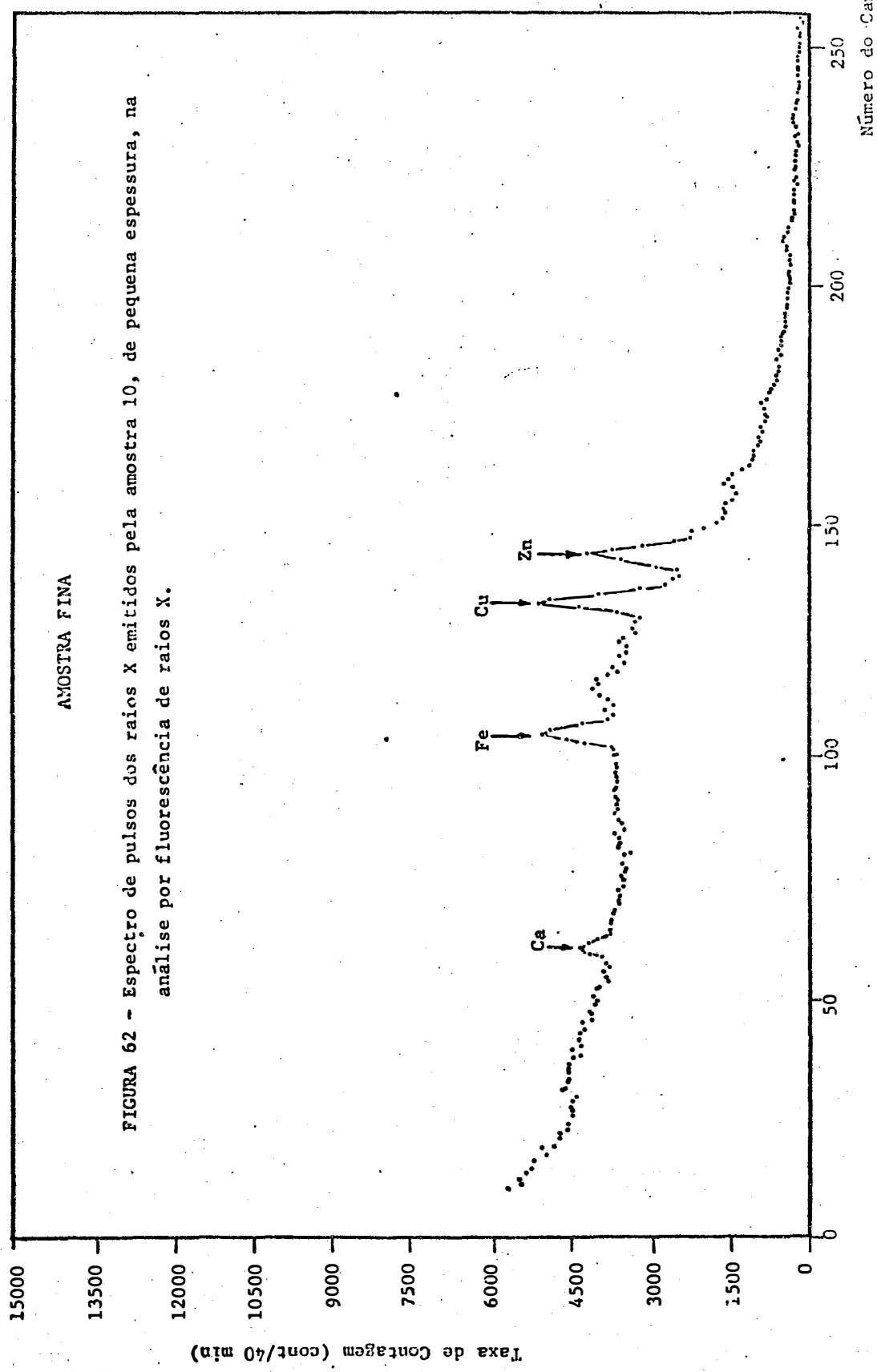
$$C = 0,57 \cdot A + 6,425$$

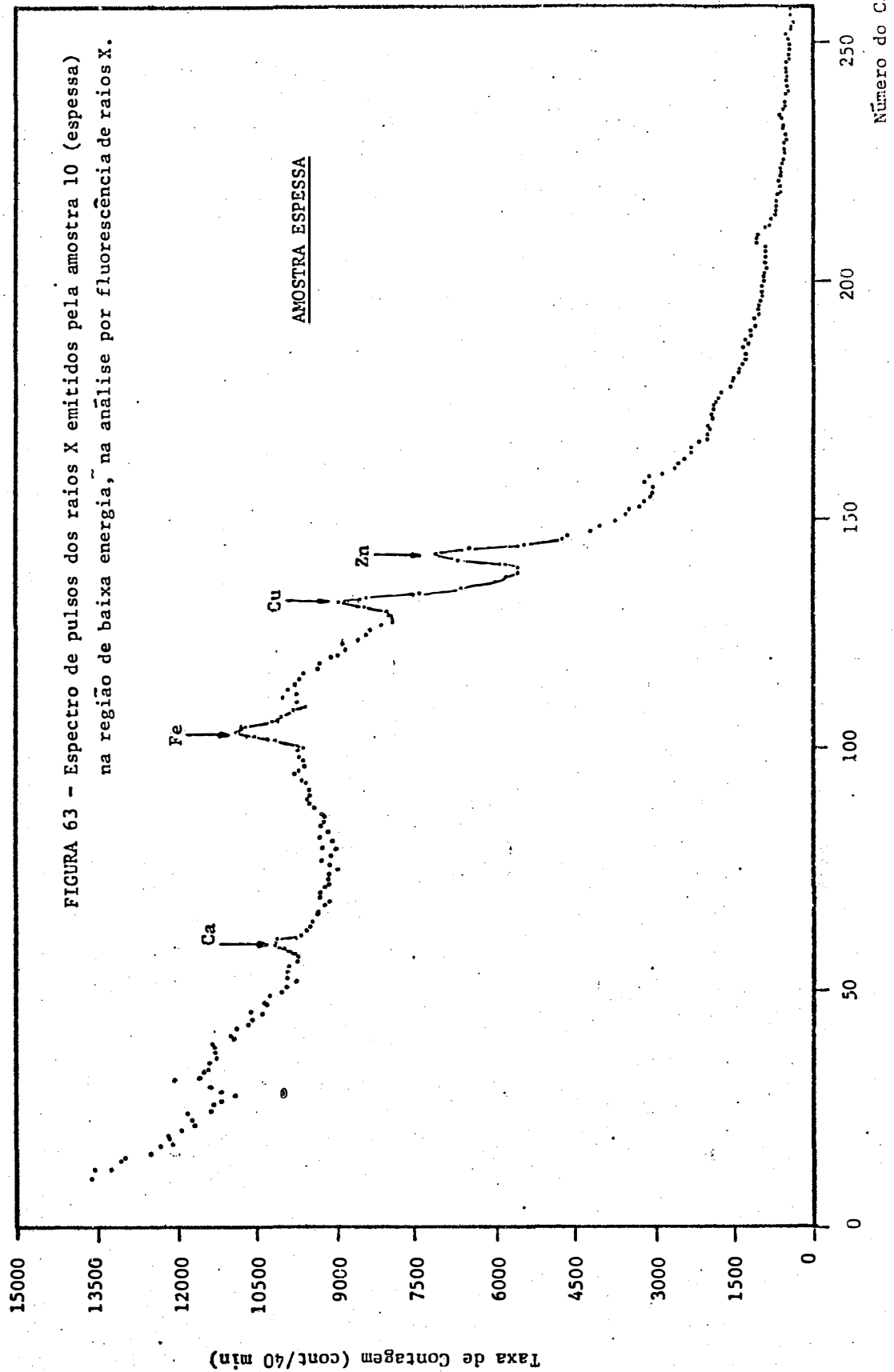
sendo A a taxa de contagem obtida para os raios X $K\alpha$ do iodo (Tabela 12) e C a concentração, em ppm, desse elemento na amostra. Utilizando-se essa equação, a concentração de iodo nas várias amostras foram estimadas e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Na análise por fluorescência de raios X, a amostra 10 apresentou uma maior atividade, seguida da amostra 4. Apesar de não ter sido usado um método químico para a análise do iodo, em todos os testes com os vários métodos, a amostra 10 sempre apresentou um resultado bastante superior às demais (necessitando ser diluída 10 vezes), seguida da amostra 4. Com referência aos elementos mais leves (Ca, Fe, Cu e Zn), os picos dos raios X emitidos por esses elementos são pouco nítidos, aparecendo somente em algumas figuras, como, por exemplo, na Figura 57 da amostra 10. Deve ser notado que a concentração desses elementos é da ordem de 10 a 40% de Ca, e 1 a 4% para o Fe, Zn e Cu, portanto, a sensibilidade é muito baixa para esses elementos quando se utiliza a fonte de Am-241 (59,5 keV) como excitadora na produção de raios X. A utilização de uma fonte radioativa emissora de raios γ ou raios X de energia mais baixa (da ordem de 15-25 keV para Fe, Cu e Zn; ou da ordem de 5-6 keV para o Ca) seria mais conveniente, pois o efeito fotoelétrico aumenta de modo logarítmico com a diminuição da energia da radiação da fonte excitadora. Na faixa de 15-25 keV, poder-se-ia utilizar Cd-109, emissor de 22,1 e 25 keV, e na faixa de 5-6 keV, utilizar-se o Fe-55, emissor de 5,89 e 6,49 keV. Outra possibilidade de se aumentar a sensibilidade de análise é usar a amostra fina, de pequena espessura. Desse modo, a radiação espalhada tem uma menor intensidade, podendo-se visualizar melhor os picos, como pode ser visto na Figura 62, onde é utilizada uma amostra com 0,46 g ou 0,25 g/cm² de densidade superficial, em relação à Figura 63, de maior espessura (3 g ou 1,63 g/cm²).

TABELA 13 - Concentração de iodo nas amostras, estimada pela análise por fluorescência de raios X.

Amostra (nº)	Concentração de Iodo (ppm)
1	149
2	42
3	191
4	377
5	56
6	33
7	57
8	47
9	-
10	2772
11	189
12	187
13	57





7. CONCLUSÕES

Pela discussão dos resultados, pode-se concluir que:

(1) A análise por ativação neutrônica pode ser usada na determinação quantitativa e simultânea de sódio, manganês e cobre, utilizando-se 24 horas de irradiação, e tempo de resfriamento de uma hora.

(2) Por esta técnica, as amostras apresentaram uma atividade específica de aproximadamente 200, 10300 e 500 cpm/1% de Na, Mn e Cu, respectivamente.

(3) Amostras com alto teor de sódio (20 a 30%) interferem na medida de Mn e Cu em baixas concentrações, menores que 0,1%.

(4) A eliminação da interferência do sódio na análise de manganês pode ser feita utilizando-se um menor tempo de irradiação, da ordem de uma hora.

(5) A análise por fluorescência de raios X pode ser utilizada na determinação quantitativa e simultânea de iodo e bário, com uma sensibilidade da ordem de 1750 cpm/1000 ppm do elemento.

(6) Para a análise dos elementos Ca, Fe, Cu e Zn, a sensibilidade é muito pequena, devendo ser utilizadas outras fontes isotópicas, como o Fe-55 para a determinação do Ca, ou Cd-109 para a determinação de Fe, Cu e Zn.

8. LITERATURA CITADA

AHMAD, I. e D.F.C. MORRIS, 1974. Application of a low-flux source of neutrons to analysis of precious metal-concentrates. Radiochem. Radioanal. Letters, Lausanne, Switzerland, 16: 303-308.

ALAERTS, L.; J.P.O.P. de BEECK e J. HOSTE, 1973. High-precision neutron activation analysis of manganese in ores and alloys with the aid of an isotopic neutron source. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 15: 601-613.

ALAERTS, L.; J.P.O.P. de BEECK e J. HOSTE, 1977. High-precision instrumental neutron activation analysis of Sn in cassiterite with the aid of an ^{227}Ac -Be isotopic neutron source. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 38: 205-213.

ALEXANDER, G.V., 1965. An X-ray fluorescence method for the determination of calcium, potassium, chlorine, sulfur and phosphorus in biological tissues. Analytical Chemistry, Washington, 37: 1671-1674.

- ANON., 1969. Californium-252. Its use and market potential. Savannah River Operations Office. U.S. Atomic Energy Commission, September, 26 p.
- ANON., 1976. Neutron source: Americium-241/Beryllium and Californium-252. The Radiochemical Centre-Amersham Technical Bulletin 76/7, England. 8 p.
- BARNHISEL, R.I.; W.R. PHILLIPPE e R.L. BLEVINS, 1969. A simple X-ray fluorescence technique for the determination of iron and manganese in soils and concretions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Madison, Wisconsin, 33: 811-813.
- BODART, F. e G. DECONNINCK, 1977. Elemental analysis of fertilizer by fast neutron activation. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 38: 241-246.
- BODDY, K. e D. GLAROS, 1973. The measurement of phosphorus in human bone using radioactive neutron sources - A technique for partial body in vivo activation analysis. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, New York, 24: 179-182.
- BOWEN, H.J.M. e D. GIBBONS, 1963. Radioactivation analysis. Oxford University Press. London. 295 p.
- BRANDT, C.S. e VICTOR A. LAZAR, 1958. Analysis of dried plant material by X-ray emission spectrograph. Agricultural and Food Chemistry,

Washington, 6: 306-309.

BURKHALTER, P.G., 1969. Detection limit for silver by energy-dispersion X-ray analysis using radioisotopes. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, New York, 20: 353-362.

CARDOSO, A., 1976. Determinação de manganês em minérios por análise por ativação usando califórnio-252 como fonte de nêutrons. São Paulo, Universidade de São Paulo, 63 p. (Dissertação de Mestrado).

CESAREO, R.; G. TALLARIDA e F. BALDONI, 1975. Determination of hemodynamic parameters in the rabbit by X-ray fluorescence excitation. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, New York, 26: 285-289.

CHAN, F.L. e W.B. JONES, 1970. Quantitative determination of sulfur, chlorine, potassium, calcium, scandium and titanium in aqueous solutions by radioisotopic excited fluorescent spectrometer and by conventional X-ray spectrometer. Advances in X-Rays Analysis, New York, 14: 102-126.

CHACHARKAR, M.P. e M.N. RAY, 1976. The determination of dysprosium in presence of manganese by neutron activation analysis. In: LUNDIN, C.E. (ed.), Proc. of the 12th Rare Earth Research Conference, 2: 697-700.

CHRISTEL, R. e K. LJUNGGREN, 1965. Analysis of iron ore samples using

gamma-rays emitted under irradiation with a low-level neutron source.

In: IAEA. Radiochemical Methods of Analysis, Vienna, v. 1, p. 263-275.

COOPER, J.A., 1973. Comparision of particle and photon excited X-ray fluorecence applied to trace element measurement of environmental samples. Nuclear Instruments and Methods, Amsterdan, 106: 525-538.

COVELL, D.F., 1959. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. Analytical Chemistry, Washington, 31: 1785-1790.

DAS, S.K.; S.R. UPADHYAY e K.C. BANERJI, 1974. Non-destructive plant-nutrient analysis by neutron activation and X-ray fluorecence techniques. Technology, Sindri, India, 11: 209-213.

DE, A.K. e W.W. MEINKE, 1958. Activation analysis with an Antimony-Beryllium neutron source. Analytical Chemistry, Washington, 30: 1474-1482.

de SOETE, D.; R. GLJBELS e J. HOSTE, 1972. Neutron Activation Analysis. Wiley-Interscience (John Wiley). London. 836 p.

DOWNS, W.E., 1968. A ^{124}Sb -Be source of thermal neutrons for precision analysis and tracer production. Nuclear Applications, Ottawa, Canada, 5: 55-61.

EWING, G.W., 1972. Métodos Instrumentais de Análise Química. São Paulo,

Edgard Blucher Editora. 296 p.

- FLORKOWSKI, T.; T. KUC e S.PIÓREK, 1977. Determination of trace elements in plants by the X-ray fluorescence analysis for environmental pollution investigations. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, New York, 28: 679-686.
- GARCIA AGUDO, E. e M.E. SANTOS, 1974. Fluorescência de raios X por excitação radioisotópica: uma promissora técnica de análise. São Paulo, IEA (Publicação IEA, nº 330).
- GIUAQUE, R.D.; F.S. GOULDING; J.M. JAKLEVIC e R.H. PEHL, 1973. Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers. Analytical Chemistry, Washington, 45: 671-681.
- GODFREY, K.V. e W.E. DOWNS, 1971. Neutron activation and on-stream analysis in the mineral industries using SHERLOCK III. Isotopes and Radiation Technology, Washington, 9: 23-30.
- GUINN, V.P., 1965. Advances in neutron activation analysis. Progress in Nuclear Energy Series IX: Analytical Chemistry, Washington, 4: 73-91.
- HARRISON, P.E. e B.T. KENNA, 1972. Qualitative identification of alloys by energy-dispersive X-ray spectroscopy. Talanta, Oxford, 19: 810-814.
- HAVRÁNEK, E.; M. HARANGOZÓ; M. PIATRIK e J. TÖLGYESSY, 1982. Radionuclide

- X-ray fluorescence analysis of waste water from the production of citric acid. Radiochemical and Radioanalytical Letters, Lausanne, Switzerland, 50: 369-373.
- HEATH, R.L., 1972. Table of Isotopes. In: WEAST, R.C. (ed.) Handbook of Chemistry and Physics. 53a. ed., Cleveland, The Chemical Rubber, p. 245-541.
- IAEA, 1970. Radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. Vienna, International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series n° 115. 102 p.
- KATSANOS, A.A., 1980. X-ray methods. In: IAEA. Elemental Analysis of Biological Materials. Vienna (Technical Reports Series, n° 197): 231-251.
- KULKARNI, P.V. e I.L. PREISS, 1975. Use of radioisotope induced X-ray fluorescence for environmental studies. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 24: 423-431.
- KUMPULAINEN, H., 1980. Uranium analysis by X-rays from geological samples. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 59: 635-640.
- KUUSI, J., 1968. The application of isotopic neutron sources to chemical analysis for process control in the metallurgical industry. Proceedings of the 1968 International Conference "Modern Trends in Activation Analysis", p. 7-11.
- LAZAR, V.A. e K.C. BEESON, 1958. The determination of copper and molybdenum in plants by X-ray spectrography. Journal of the A.O.A.C., Washington, 41: 416-419.

- LEDERER, C.M.; J.M. HOLLANDER e I. PERLMAN, 1967. Table os Isotopes. 6a. edição. New York, John Wiley. 594 p.
- LIMA, F.W., 1968. Análise por ativação e suas possibilidades nas ciências biológicas. São Paulo, IEA (Informações-IEA, nº 11). 42 p.
- LIMA, F.W.; A. ABRÃO e C. PAGANO, 1959. Análises por ativação levadas a efeito com o reator de piscina do Instituto de Energia Atômica. Parte I. São Paulo, IEA (Publicação IEA, nº 19). 12 p.
- MARCZENKO, Z., 1976. Spectrophotometric Determination of Elements. Ellis Horwood, England. 643 p.
- MEIER, H.; G. ZEITLER e P. MENGE, 1977. Neutron-activation analysis of vanadium in oils with californium-252. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 38: 267-277.
- MEINKE, W.W. e R.E. ANDERSON, 1953. Activation analysis using low level neutron sources. Analytical Chemistry, Washington, 25: 778-783.
- NASCIMENTO Fº, V.F., 1984. Sistema de blindagem para detecção de radioisótopos emissores de raios gama. 32 p. Energia Nuclear e Agricultura, Piracicaba, 6(1) - no prelo.
- NEEF, J.D.; F. ADAMS e J. HOSTE, 1972. Radioisotopic X-ray analysis. Part I. An instrumental configuration for the sensitive determination of a number of elements. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 59: 333-340.
- PAREKH, 1981. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of organic-rich soils and sediments. Radiochemical and Radioanalytical Letters,

Lausanne, Switzerland, 50: 1-14.

PIETRUSZEWSKI, J.; P. La FLEUR; L. ver WEIRE; C. SWANSON e F. VELLA, 1982.

The application of a ^{252}Cf neutron multiplier for routine instrumental neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 72: 263-274.

PRADZYNSHI, A.H.; R.E. HENRY e J.L.S. STEWART, 1975. Determination of selenium in water on the ppb level by coprecipitation and energy dispersive X-ray spectrometry. Radiochemical and Radioanalytical Letters, Lausanne, Switzerland, 21: 277-285.

RAO, V.R.S. e CH. SUDHAKAR, 1977. A non-destructive method for the determination of lanthanum and copper using a low-flux neutron source. Current Science, Bangalore, India, 46: 620-622.

RHODES, J.R., 1971. Portable radioisotope X-ray analysis - techniques and applications. Isotopes and Radiation Technology, Washington, 8: 153-161.

SARTI, M.I.R., 1980. Atividade mínima detectável para radioisótopos emissores de raios gama em amostras aquosas. Piracicaba, ESALQ/USP, 93 p. (Dissertação de Mestrado).

SARTI, M.I.R. e V.F. NASCIMENTO Fº, 1983. Atividade mínima detectável para radioisótopos emissores de raios gama em amostras aquosas. Energia Nuclear e Agricultura, Piracicaba, 5(1): 58-79.

SENTFLE, T.E.; P.W. PHILBIN e P. SARIGIANIS, 1970. Use of ^{252}Cf for mineral exploration: comparison with accelerators for "in situ" neutron activation of silver. Isotopes and Radiations Technology, Washington, 7: 411-418.

- SIEGBAHN (ed.), 1965. Alpha, Beta, and Gamma Ray Spectroscopy. North-Holland, Amsterdam. 959 p.
- SMID, A.E.; R.I. BARNISEL e D.E. PEASLEE, 1972. X-ray emission technique for determining potassium in corn leaves. Agronomy Journal, Madison, Wisconsin, 64: 78-80.
- SMITH, S.L.; H.O. BEALS; B.F. HAJEK e T.C. DAVIS, 1977. X-ray spectroscopic analysis of six mineral elements in woody tissues. Alabama Agricultural Experiment Station Bulletin, Auburn, (488): 3-43.
- TAQUEDA, M.H.S., 1975. Aplicação de um aparelho portátil de fluorescência de raios X, por excitação radioisotópica, em análise química de minérios de manganês e ferro. São Paulo, Escola Politécnica/USP, 65 p. (Dissertação de Mestrado).
- TURKSTRA, J. e W.J. de WET, 1972. Neutron activation analysis. In: National Conference on the Technological Applications of Nuclear Techniques, Pelindaba, p. 1-8.
- YAKUBOVICH, A.L.; S.M. PRZHIYALGOVSKY; G.N. TSAMERIAN e I.A. ROSCHINA, 1980. X-ray radiometric analysis of ores and minerals using apparatus based on semiconductor detectors. Journal of Radioanalytical Chemistry, Amsterdam, Netherlands, 57: 447-460.
- ZAGATTO, E.A.G., 1974. Utilização da análise por ativação neutrônica não-destrutiva para determinação de alguns elementos em folhas de feijoeiro (Phaseolus vulgaris L.) tratados com herbicidas. Piracicaba, ESALQ/USP, 79 p. (Dissertação de Mestrado).

ZAGATTO, E.A.G.; A.O. JACINTHO; B.F. REIS; F.J. KRUG; H. BERGAMIN Fº; L. C.R. PESSEDA; J. MORTATTI e M.F. GINÉ, 1981. Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. Piracicaba, CENA/USP. 79 p.

ZIEGLER, C.A. (ed.), 1971. Applications of Low Energy X-and Gamma Rays. New York, Gordon and Breach, Science Publishers. 463 p.