INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia
simples em medidas de Análise por Ativação Neutrônica**

IBERÊ SOUZA RIBEIRO JUNIOR

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:
Prof. Dr. Frederico Antonio Genezini

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia
simples em medidas de Análise por Ativação Neutrônica**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

IBERÊ SOUZA RIBEIRO JUNIOR

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Frederico Antonio Genezini**

**São Paulo
2019**

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SOUZA RIBEIRO JUNIOR, I. ***Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia simples em medidas de Análise por Ativação Neutrônica.*** 2019. 152 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Souza Ribeiro Junior, Iberê

Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia simples em medidas de Análise por Ativação Neutrônica / Iberê Souza Ribeiro Junior; orientador Dr. Frederico Antonio Genezini. -- São Paulo, 2019.
152 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Análise por ativação neutrônica. 2. medidas em coincidência. 3. espectroscopia digital. I. Antonio Genezini, Dr. Frederico, orient. II. Título.

Iberê Souza Ribeiro Junior

Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia simples em medidas de análise por ativação neutrônica

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Trabalho aprovado. São Paulo, 25 de junho de 2019:

Frederico Antonio Genezini
Orientador

Deborah Ines Teixeira Favaro
Convidado 1

Garabed Kenchian
Convidado 2

**José Agostinho Gonçalves de
Medeiros**
Convidado 3

São Paulo
2019

*Aos familiares e aos amigos que fiz nessa jornada,
em especial ao professor Rolf Zeisler!!!!*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Dr. Frederico Antonio Genezini pela orientação, amizade, paciência e pelos bons conselhos que têm me dado nessa longa caminhada que se iniciou no mestrado.

Agradeço a cada integrante da minha família pelo incentivo que sempre me deram!!!

Agradecimento mais do que especial para minha mãe Luciara, meu irmão Rafael e para minha sobrinha Afrodite pela paciência que tiveram comigo nos momentos de tribulação, por serem fonte de inspiração e por serem mais que especiais em minha vida!!!

Agradeço ao Dr. Guilherme Zahn pela ajuda e suporte nos momentos em que foram necessários e por ter uma didática tão boa para explicar as coisas, Valeu Zahn!!!!

Agradeço aos meus amigos/irmãos de flamenco Roger e Diogão pelos bons conselhos e trocas de experiências fundamentais para manter a mente sã. Aproveito para agradecer meu amigo/irmão Moisés Lima, Leandro Moreira (hally) Luciano Peixoto, Edson Ferreira (cachaço) por toda a parceria nessa longa estrada da vida.

Aos amigos de música que compreendem meu cansaço nos dias difíceis: Rhuan (grande parceiro!!), Márcio, Pedro e tantos outros!!!

Agradecimento ao Dr. Maurício Moralles pelas discussões pertinentes ao trabalho.

Muito obrigado ao Dr. Nilberto Medina, Dr. José Roberto Brandão de Oliveira por terem cedido de maneira tão gentil os equipamentos para realização das medições no Instituto de Física da USP.

Agradecimento ao Dr. Sheldon Landsberger da Universidade do Texas por fornecer toda a infraestrutura de seu laboratório na realização das medições.

Ao Dr. Rolf Zeisler (do NIST) deixo minha saudosa lembrança e um obrigado especial pelo tempo que trabalhamos juntos.... Descanse em paz meu amigo!!!!!!

À Dr. Mitiko Saiki ficam meus sinceros agradecimentos por tudo o que me ensinou, pelos “puxões de orelha” que me ajudaram a evoluir no mundo acadêmico e na vida e por sempre me ajudar a lembrar de coisas importantes.

Agradeço à todos os colegas do CRPq pelos momentos de bom convívio: Márcio, ao gênio Thiago Martucci, Glauber, Caio, Luciano, Levy, Anastácia, Vitinho, Pumba, Jeferson, Rafa, Matheus, Stano.

Agradecimentos de coração à Carol (Pocahontas ou K1) e Carol Theophilo (K2) pela amizade sincera e por compartilharem essa alegria ímpar que só vocês duas possuem!!!!

À querida Lilian um abraço especial pelas boas conversas e convivência na reta final do trabalho que foram essenciais para me manter motivado.

Agradecimento especial ao João Guilherme pela paciência, suporte e ensinamentos durante o curto período no qual trabalhamos juntos.

Tati, um grande abraço por ter me suportado desde a época da faculdade e por ter caminhado comigo nos momentos alegres e nos difíceis também, você é muito especial e cara pra mim.

Tem pessoas que entram na vida da gente pra ficar, mesmo na distância continuam conosco em pensamento, Dr. Izabela Teles de Matos muito obrigado pela sua amizade que é muito importante para mim!!!! Bela, finalizo a tese com esse parágrafo dedicado à você, te amo viu!!!!

Por fim agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e ao IPEN por disponibilizar toda infraestrutura para a realização desse estudo.

*“... cansado de tanta guerra, crescido de coração”
(Guimarães Rosa)*

Resumo

Nesse trabalho foi desenvolvido um sistema de aquisição $\gamma\gamma$ que possibilita realizar medidas de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental por espectroscopia gama unidimensional e em coincidência simultaneamente para os elementos As, Co, Cs, La, Sc, Se e Sm.

Para tal foram realizadas medidas preliminares em sistemas de aquisição $\gamma\gamma$ baseados em instrumentação analógica e digital a fim de se verificar a eficiência da técnica a partir de medições de padrões sintéticos e análises de materiais de referência certificados. Essas medidas também auxiliaram na escolha do tipo de instrumentação mais apropriada para o desenvolvimento do sistema de aquisição no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) do IPEN.

O sistema montado no LFNA é composto de uma placa digitalizadora da marca CAEN modelo v1724 e dois detectores de germânio hiperpuro. A aquisição dos dados é controlada pelo software *MC2Analyzer*, que fornece dados brutos de energia e tempo dos pulsos registrados. Foram desenvolvidos dois programas de redução de dados que selecionam os eventos em coincidência a partir dos espectros unidimensionais: o *DPP* que prepara os dados para serem analisados em programas de análise de espectros bidimensionais; e o *AnalisaCaen* que trata os dados para sejam analisados em programas de análises de espectros unidimensionais.

Foram realizadas análises de materiais de referência certificados biológicos e geológicos, e também padrões sintéticos utilizando-se as técnicas de Análise por Ativação Neutrônica convencional e em coincidência. Os resultados permitiram verificar a confiabilidade dos valores das concentrações dos elementos As, Co, Cs, La, Sc, Se e Sm obtidos com o sistema de coincidência desenvolvido. Os resultados obtidos por ambas as técnicas, Análise por Ativação Neutrônica Convencional e Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência, foram comparados e validados em termos de precisão e exatidão pelo critério de $E_n score$. Em alguns casos, os resultados de concentração obtidos por meio das medidas de coincidência forneceram melhores do que os resultados obtidos pela espectroscopia gama convencional.

Palavras-chave: Análise por ativação neutrônica, medidas em coincidência, espectroscopia digital.

Abstract

In this study was developed a $\gamma\gamma$ acquisition system that make possible to perform Neutron Activation Analysis by single gamma spectroscopy and coincidence $\gamma\gamma$ spectroscopy simultaneously for the elements As, Co, Cs, La, Sc, Se e Sm.

In order to achieve this main goal preliminary measurements in $\gamma\gamma$ acquisition systems with analogical and digital instrumentation were performed to check the efficiency of technique through measurements of synthetic standard and certified reference material. These measurements also helped to choose the most suitable instrumentation for the development of the acquisition system in the Applied Nuclear Physics Laboratory (LFNA) located at IPEN.

The developed system is composed by a CAEN v1724 digitizer board and two hyperpure Germanium detectors. The data acquisition is controled by *MC2Analyzer* software, which provide raw data of energy and time information of the recorded pulses. Two softwares for data reduction that allow the set the coincident events from single spectra were developed: *DPP* which prepare the data to be analyzed with softwares for bidimensional espectra.; and *AnalisaCaen* which handle the data to be analyzed with softwares for single spectra.

Determination of the concentration for some elements in certified reference materials and sytnhetic standards were performed applying the conventional and coincidence Neutron Activation Analysis methods. Accuracy and precision of the results obtained by Instrumental Neutron Activation Analysis and Coincidence Instrumental Neutron Activation Analysis were performed by E_nscore criteria. The results obtained with this system allowed to check the reliability on the determination for the elements As, Co, Cs, La, Sc, Se and Sm. In some cases the concentration results obtained with coincidence measurements were better than the results from single spectroscopy.

Keywords: Neutron activation analysis, coincidence measurements, digital spectroscopy.

Sumário

	Lista de ilustrações	13
	Lista de tabelas	18
1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1	Análise por Ativação Neutrônica (NAA)	25
2.2	Princípios básicos da Análise por Ativação Neutrônica	26
2.3	Desexcitação em Cascata e Correlação Angular	31
2.4	Análise por Ativação Neutrônica Instrumental em Coincidência	35
2.5	Perdas de Contagem	36
2.5.1	Princípios básicos de digitalização de pulsos	36
2.5.2	Tempo morto	38
2.5.3	Empilhamento	39
2.5.4	Correção para problemas de perdas de contagem	40
2.6	Efeito Compton	42
2.7	Efeito Bremsstrahlung	43
2.8	Limites de Detecção	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Medidas Preliminares	45
3.1.1	Medidas realizadas no laboratório aberto de física nuclear	45
3.1.1.1	Preparação e irradiação das amostras e padrões sintéticos	46
3.1.1.2	Instrumentação utilizada	50
3.1.1.3	Análise de dados	52
3.1.2	Medidas realizadas no NIST	53
3.1.2.1	Preparação e irradiação das amostras	54
3.1.2.2	Instrumentação utilizada no NIST	56
3.1.3	Medidas realizadas na Universidade do Texas em Austin	57
3.1.3.1	Preparação e irradiação das amostras	57
3.1.3.2	Instrumentação utilizada	58
3.2	Desenvolvimento do sistema de aquisição $\gamma\gamma$ no Laboratório de Física Nuclear Aplicada	59
3.2.1	Montagem do sistema	59
3.2.2	Módulo de aquisição de dados	61

3.2.3	Software de aquisição de dados	63
3.2.4	Parâmetros ajustáveis na aquisição de dados	65
3.2.4.1	Input Rise Time	65
3.2.4.2	RC-CR ²	65
3.2.4.3	Trigger Hold-Off	66
3.2.4.4	Threshold	66
3.2.4.5	Trapezoidal Rise Time	66
3.2.4.6	Decay time	67
3.2.4.7	Trapezoidal flat top	67
3.2.4.8	Flat top delay	67
3.2.4.9	Baseline mean	67
3.2.4.10	Peak Hold off	67
3.2.5	Programas para tratamento de dados do <i>MC2Analyzer</i>	68
3.2.5.1	AnalisaCaen	68
3.2.6	Software DPP	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Estudo de elementos candidatos para uso em CINAA	73
4.2	Resultados obtidos no LAFN	78
4.2.1	Medidas realizadas com distância fonte-detector de 8,5 cm	80
4.2.1.1	Padrão Sintético R3 (Eu, Lu, La, Nd, Sc, Sm, Tb, Yb)	80
4.2.1.2	Padrão sintético S3 (As, Cr, Cu, Mo, Sb e Se)	82
4.2.1.3	Considerações sobre as medidas realizadas a 8,5 cm	83
4.2.2	Medidas realizadas à uma distância de 4,5 cm.	84
4.2.2.1	Padrão sintético L3 (Cd, Co, Cs, K, La e Sc)	84
4.2.2.2	Padrão sintético S3 (As, Cr, Cu, Mo, Sb e Se)	86
4.2.2.3	Padrão sintético R3 (Eu, La, Lu, Nd, Sc, Sm, Tb e Yb)	87
4.2.2.4	Material de referência SRM2976	88
4.2.2.5	Material de referência TMO11.	90
4.3	Resultados obtidos na Universidade do Texas em Austin	92
4.3.1	Estudo qualitativo das vantagens da CINAA	92
4.3.2	Estudos relacionados aos limites de detecção	95
4.3.3	Determinação de concentração nos materiais de referência Tort1 (Lobster hepatopancreas) e SRM2704 (Buffalo river sediment).	97
4.3.4	Considerações sobre as medidas realizadas no Texas	100
4.4	Resultados obtidos no NIST	101
4.5	Resultados obtidos no LFNA-IPEN	104

4.5.1	Correção para perdas de contagens	104
4.5.2	Coincidências por software ou <i>off-line</i>	108
4.5.3	Aplicação das técnicas de INAA e CINAA na análise de Materiais de Referência Certificados (MRCs)	111
4.5.3.1	Determinação de As	113
4.5.3.2	Determinação de Co	116
4.5.3.3	Determinação de Cs	116
4.5.3.4	Determinação de La	118
4.5.3.5	Determinação de Sb	119
4.5.3.6	Determinação de Sc	120
4.5.3.7	Determinação de Se	121
4.5.3.8	Determinação de Sm	123
5	CONCLUSÕES	126
	REFERÊNCIAS	128
6	APÊNDICE A	134
6.1	Resultados para a amostra DOLT5 (Liver dogfish).	134
6.2	Resultados para a amostra SRM1573 (tomato leaves).	137
6.3	Resultados para a amostra Tort 1 (Lobster hepatopancreas).	140
6.4	Resultados para a amostra SRM1632 (coal in bituminous)	147
6.4.1	Resultados para a amostra SRM2704 (Buffalo river sediment).	149

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema de formação e desexcitação do núcleo irradiado.	27
Figura 2 – Esquema de desexcitação do ^{181}Ta	28
Figura 3 – Esquema de decaimento em cascata da radiação gama.	32
Figura 4 – Ilustração simplificada de um sistema utilizado em medidas de coincidência.	33
Figura 5 – Espectro de diferença de tempo entre dois detectores.	34
Figura 6 – Tempo de coleta de um detector hipotético.	37
Figura 7 – Ilustração do registro de evento para o tempo morto paralisável e não paralisável.	38
Figura 8 – a) representação de um pulso registrado pelo método da ramificação lenta e rápida; b) representação de um pulso descartado pelo método da ramificação lenta e rápida.	41
Figura 9 – Representação simplificada do efeito <i>bremsstrahlung</i>	43
Figura 10 – Processo de preparação dos padrões sintéticos pipetados.	46
Figura 11 – Esquema da sequência para preparação e irradiação. a) padrões sintéticos e materiais de referência pesados; b) padrões materiais de referência embrulhados em folha de alumínio; c) amostras prontas para serem inseridas no "coelho"; d) irradiação.	50
Figura 12 – Eletrônica utilizada na aquisição dos dados no LAFN.	51
Figura 13 – a) e b) foto da geometria dos detectores; c) e d) foto de parte da instrumentação utilizada.	52
Figura 14 – Tela principal do programa BIDIM.	54
Figura 15 – a) Tela de seleção de picos para ajuste; b) resultados da qualidade do ajuste.	54
Figura 16 – Exemplo de pico dimensional que o programa BIDIM ajusta.	55
Figura 17 – Preparação para irradiação dos padrões sintéticos e materiais de referência analisados no NIST.	56
Figura 18 – Arranjo experimental para 4 e para 2 detectores do NIST.	57
Figura 19 – Representação do sistema de aquisição utilizado em Austin.	59
Figura 20 – Foto dos detectores em seus suportes.	60
Figura 21 – Detalhes do porta amostra utilizado nas medidas com três detectores a) ; b) Detalhes do porta amostra utilizado nas medidas com dois detectores apresentam detalhes das medidas dos porta amostras; c) Foto do suporte de amostras e d) Foto dos dois porta amostras.	61
Figura 22 – Sistema de medidas com distância de 1 cm entre os detectores a) ; b) sistema de medidas com distância de 4,5 cm entre os detectores; (c) sistema de medidas com amostra inclinada em 45°	62

Figura 23 – Seleção de janela de tempo, seleção de detectores e tipo de aquisição no software <i>MC2Analyzer</i>	64
Figura 24 – Seleção de janela de tempo, seleção de detectores e tipo de aquisição no software <i>MC2Analyzer</i>	65
Figura 25 – Parâmetros importantes do da curva trapezoidal utilizados na determinação e energia.	66
Figura 26 – Diagrama de blocos do conjunto de ferramentas desenvolvido para manipulação dos dados do <i>MC2Analyzer</i>	71
Figura 27 – Eficiência experimental em função da energia para o detector Cacá. . . .	74
Figura 28 – Eficiência experimental em função da energia para o detector Poptop. . .	75
Figura 29 – Variação do parâmetro alfa para os elementos desse estudo.	79
Figura 30 – Espectro bidimensional gerado com o software BIDIM para o padrão sintético R3.	81
Figura 31 – - Espectro bidimensional gerado pelo software BIDIM para as energias de 889-1120 keV do padrão sintético R3 a); espectro para as energias de 1120-889 keV b).	81
Figura 32 – Espectro bidimensional do padrão sintético S3 gerado pelo software BIDIM. .	82
Figura 33 – Espectro bidimensional gerado pelo software BIDIM para as energias de 264-136 keV do padrão sintético S3 a); espectro para as energias de 136 e 264 keV b	83
Figura 34 – Espectro bidimensional do padrão sintético L3 gerado pelo software BIDIM. .	84
Figura 35 – Espectros bidimensionais para o ^{46}Sc no padrão sintético L3.	85
Figura 36 – Espectros bidimensionais para o ^{60}Co no padrão sintético L3.	85
Figura 37 – Espectros bidimensionais para o ^{134}Cs no padrão sintético L3.	86
Figura 38 – Espectros bidimensionais para o ^{75}Se no padrão sintético S3.	86
Figura 39 – Espectros bidimensionais para o ^{124}Sb no padrão sintético S3.	87
Figura 40 – Espectros bidimensionais para o ^{46}Sc no padrão sintético R3.	88
Figura 41 – Espectros bidimensionais para o ^{75}Se no padrão sintético SRM2976. . . .	89
Figura 42 – Espectro bidimensional do material de referência SRM2976 gerado pelo software BIDIM.	89
Figura 43 – Espectros bidimensionais para o ^{75}Se no padrão sintético TMO11.	90
Figura 44 – Espectros bidimensionais para o ^{46}Sc no padrão sintético TMO11.	91
Figura 45 – Espectros obtidos para o MRC Dolt5 irradiado no fluxo misto; a espectroscopia unidimensional; b Espectro de projeção total para a medida em coincidência; c janela em 136 keV; d janela em 264 keV.	93

Figura 46 – Espectros obtidos para o SRM 2709 (San Joaquin Soil) irradiado no fluxo misto; a espectroscopia unidimensional; b medida em coincidência com janela aberta; c janela em 136 keV; d janela em 264 keV.	94
Figura 47 – Comparação entre limites de detecção obtidos pela INAA e CINAA (projeção total): a MRC Dolt5 (liver dogfish); b MRC SRM1573 (tomato leaves); c SRM2709 (San Joaquin Soil).	96
Figura 48 – Razão entre área líquida e área bruta para o MRC Dolt5 utilizando as transições gama do ^{75}Se	96
Figura 49 – Espectros fatiados do MRC Dolt5: a) fatia em 136 keV; b) fatia em 264 keV do ^{75}Se	97
Figura 50 – Valores de E_n -score para o elemento Se no material de referência TORT1	99
Figura 51 – Valores de E_n -score para o elemento Se no material de referência SRM2704.	100
Figura 52 – Espectro obtido para uma amostra de origem biológica utilizando dois detectores.	101
Figura 53 – (a) valores de eficiência utilizando dois detectores; (b) valores de eficiência utilizando 4 detectores.	102
Figura 54 – Espectro do ^{60}Co com o pulsador mostrando as regiões de janela em energia.	107
Figura 55 – Contagens observadas para o ^{60}Co sob diferentes combinações de contagens e utilizando o tempo vivo.	107
Figura 56 – Contagens observadas para o ^{60}Co sob diferentes combinações de fontes e utilizando a área do pulsador.	108
Figura 57 – a) espectro de no unidimensional obtido pela espectroscopia unidimensional com <i>list mode</i> habilitado para o BCR668; b) espectro de coincidência com janela aberta (projeção total) gerado a partir dos dados da espectroscopia unidimensional para o MCR BCR668.	109
Figura 58 – Valores de E_n Score dos materiais analisados.	112
Figura 59 – a) Espectro obtido pela espectroscopia unidimensional para o MRC DORM4; b) espectro de projeção total em coincidência para o MRC DORM4 . . .	114
Figura 60 – Valores de E_n -score obtidos para o As.	115
Figura 61 – Valores de E_n -score obtidos para o Co.	117
Figura 62 – Valores de E_n -score obtidos para o Cs.	118
Figura 63 – Valores de E_n -score obtidos para o La.	119
Figura 64 – Valores de E_n -score obtidos para o Sc.	121
Figura 65 – Valores de E_n -score obtidos para o Se.	122
Figura 66 – Valores de E_n -score obtidos para o Sm.	124

Figura 67 – a) espectro do MRC Dolt5 obtido pela espectroscopia convencional; b) espectro da projeção com janela em energia aberta medido em coincidência para o material de referência Dolt5 irradiado por 8 horas.	135
Figura 68 – Limites de detecção para a mostra Dolt5 irradiada por 8 horas por um fluxo de nêutrons mistos.	136
Figura 69 – Razão entre área líquida e área bruta para o MRC DOLT5 utilizando as transições do ^{75}Se	136
Figura 70 – Razão entre área líquida e área bruta para o MRC DOLT5 utilizando as transições do ^{75}Se	137
Figura 71 – Espectro de coincidência com janela aberta para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons térmicos.	138
Figura 72 – Espectro da projeção com janela aberta da medida em coincidência para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons epitérmicos.	139
Figura 73 – Espectro da projeção com janela aberta da medida em coincidência para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons misto.	140
Figura 74 – Espectro unidimensional para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons mistos.	141
Figura 75 – Limites de detecção para espectroscopia em modo unidimensional e em coincidência, para a irradiação mista (MRC SRM1573).	141
Figura 76 – a) espectro com fatia realizada na energia de 889 keV do material de referência SRM1573 para irradiação mista; b) espectro com fatia realizada na energia de 1120 keV do material de referência SRM1573 para irradiação mista.	142
Figura 77 – a) espectro do MRC Tort1 obtido pela espectroscopia convencional; b) espectro com janela aberta medido em coincidência para o material de referência Tort 1 irradiado por 8 horas.	143
Figura 78 – a) espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência Tort1 para irradiação mista; b) espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência Tort1 para irradiação mista.	144
Figura 79 – a) espectro obtido por INAA convencional para o material de referência SRM2709; b) espectro obtido por CINAA para o material de referência SRM 2709.	146
Figura 80 – Comparação entre limites de detecção obtidos pela espectroscopia unidimensional e em coincidência para o material de referência SRM2709.	146

Figura 81 – a) espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência SRM2709; b) espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência SRM2709.	148
Figura 82 – a) espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência SRM1632d; b) espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência SRM1632d.	149
Figura 83 – a) espectro obtido por INAA convencional para o material de referência SRM2704; b) espectro obtido por CINAA para o material de referência SRM 2704.	150
Figura 84 – a) espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência SRM2704; b) espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência SRM2704.	151
Figura 85 – a) espectro com fatia realizada na energia de 889 keV do material de referência SRM2704; b) espectro com fatia realizada na energia de 1120 keV do material de referência SRM2704.	152

Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição elementar do padrão sintético L3.	47
Tabela 2 – Composição elementar do padrão sintético S3.	47
Tabela 3 – Composição elementar do padrão sintético R3.	47
Tabela 4 – Composição elementar do padrão sintético BR3.	47
Tabela 5 – Valores de referência das concentrações, em $mg \cdot kg^{-1}$, e respectivas incertezas atribuídos aos elementos determinados no material de referência de tecido de mexilhão (TMO11).	48
Tabela 6 – Valores certificados para a concentração, em $mg \cdot kg^{-1}$, e respectivas incertezas atribuídas aos elementos determinados no MR de mexilhão (TMO11).	48
Tabela 7 – Concentrações certificadas para o material de referência de tecido de mexilhão SRM2976.	49
Tabela 8 – Valores certificados para o material de referência de tecido de mexilhão SRM2976.	49
Tabela 9 – Eficiência e resolução dos detectores utilizados no NIST.	56
Tabela 10 – Descrição da irradiação das amostras.	58
Tabela 11 – Característica dos detectores utilizados na montagem do sistema.	60
Tabela 12 – Parâmetros utilizados na coleta de dados com os detectores Poptop e Cacá.	68
Tabela 13 – Elementos de meia vida curta que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.	75
Tabela 14 – Elementos de meia vida curta que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.	76
Tabela 15 – Elementos de meia vida longa que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.	77
Tabela 16 – Concentração de Se obtida por diferentes metodologias para o MRC Tort1 irradiado por um fluxo de nêutrons mistos.	98
Tabela 17 – Concentração de Se e Sc obtidas por diferentes metodologias para o MRC SRM2704 irradiado por um fluxo de nêutrons mistos.	98
Tabela 18 – Concentração dos elementos detectados no material de referência Fish Tissue em $mg \cdot kg^{-1}$	103
Tabela 19 – Concentração dos elementos detectados no material de referência mussel tissue em $mg \cdot kg^{-1}$	103
Tabela 20 – Concentração dos elementos detectados no material de referência SRM 1566 em $mg \cdot kg^{-1}$	103
Tabela 21 – Fontes radioativas utilizadas no experimento com suas respectivas atividades	105

Tabela 22 – Áreas dos fotopicos determinadas pela espectroscopia em coincidência (<i>On line</i>) e espectroscopia no modo unidimensional com <i>list mode</i> habilitado <i>Off line</i>	110
Tabela 23 – Concentração dos elementos Co, Cs, Sc e Se nos materiais de referência BCR 668 e BCR 670, pelos 4 diferentes métodos de análise.	112
Tabela 24 – Concentração de As ($mg \cdot kg^{-1}$) para diferentes materiais de referência. .	114
Tabela 25 – Concentrações do elementos Co (em $mg \cdot kg^{-1}$) em diferentes materiais de referência certificados por INAA e CINAA.	116
Tabela 26 – Concentrações do elemento Cs em ($mg \cdot kg^{-1}$) em diferentes materiais de referência certificados, por INAA e CINAA.	117
Tabela 27 – Concentrações do elemento La em ($mg \cdot kg^{-1}$) em diferentes materiais de referência certificados, por INAA e CINAA.	119
Tabela 28 – Concentrações determinadas para o elemento Sb em ($mg \cdot kg^{-1}$) para diferentes materiais de referência.	120
Tabela 29 – Concentrações determinadas para o elemento Sc em ($mg \cdot kg^{-1}$) para diferentes materiais de referência.	120
Tabela 30 – Concentrações determinadas para o elemento Se em ($mg \cdot kg^{-1}$) para diferentes materiais de referência.	122
Tabela 31 – Concentrações determinadas para o elemento Sm em ($mg \cdot kg^{-1}$) para diferentes materiais de referência.	123
Tabela 32 – Área das janelas em energia realizadas para o ^{75}Se na irradiação mista do MRC Dolt5	136
Tabela 33 – Área das janelas em energia realizadas para o ^{46}Sc na irradiação mista do MRC SRM1573.	140
Tabela 34 – Área das janelas em energia realizadas para o ^{75}Se na irradiação mista do MRC Dolt5	143
Tabela 35 – Concentração de Se e Sc obtidas por diferentes metodologias para o MRC SRM2704 irradiado por um fluxo de nêutrons mistos.	145
Tabela 36 – Elementos determinados realizando a janela em energia para o material de referência SRM2709.	147
Tabela 37 – área das janelas em energia realizadas para o ^{75}Se do MRC SRM1632D. .	147
Tabela 38 – Concentração de Se obtida por diferentes metodologias para o MRC SRM1632d.	148
Tabela 39 – Área das transições gama do Se e do Sc obtidas com as janelas em energia para o MRC SRM2704.	150
Tabela 40 – Comparação entre concentrações de elementos determinados por INAA e CINAA.	151

1 INTRODUÇÃO

A Análise por Ativação Neutrônica (NAA), técnica amplamente empregada na determinação da concentração de diversos elementos, foi proposta em 1936 por Hevesy e Levi e até metade da década de 40 era considerada como uma curiosidade [1].

O reconhecimento dessa técnica como uma ferramenta analítica adequada foi viabilizado com o desenvolvimento dos reatores nucleares, que passaram a fornecer fluxos de nêutrons na ordem de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e também com o desenvolvimento dos detectores semicondutores de germânio que ampliou a possibilidade de medidas multielementares.

A NAA tem sido utilizada em diversos laboratórios ao redor do planeta, dentre eles o Laboratório de Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN em virtude de suas principais características positivas:

- Possibilidade de análise multielementar, ou seja, a concentração de diversos elementos pode ser determinada de uma só vez;
- Alta sensibilidade: determinação de elementos em baixas concentrações $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$;
- Qualidade dos resultados em relação à precisão e exatidão;
- Possibilidade de análise puramente instrumental, sem a necessidade de tratamentos químicos, sendo essa metodologia conhecida por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA);
- É considerada uma técnica primária [2];
- Independe do estado químico do elemento, dado que a ativação é proveniente de uma interação puramente nuclear.

A técnica de INAA é aplicada em diversas áreas de estudo, como por exemplo determinação de elementos traços em tecidos de cérebro humano [3] e também estudos de correlação entre poluição do ar e doenças cardio-respiratórias utilizando [4]. A INAA também é aplicada na determinação da concentração de metais e semi-metais presentes no solo de São Paulo [5]. A determinação de elementos traços em amostras de águas de rios, estudos relacionados à dieta humana e estudos relacionados com arqueometria também podem ser realizados por INAA [6–8].

Embora a INAA se destaque pelas características citadas acima ela também apresenta algumas desvantagens e limitações, como por exemplo, as interferências espectrais e a presença de estruturas devido aos efeitos secundários de detecção, como os raios X produzidos pela desaceleração de partículas β (efeito *bremsstrahlung*) e o espalhamento de fótons (efeito *Compton*), que dificultam a determinação de alguns elementos.

As interferências espectrais ocorrem quando diferentes radioisótopos possuem transições gama com energias iguais ou próximas, de maneira que o sistema de aquisição não consiga distingui-las. Esse problema torna-se mais complexo quando não se conhece a composição elementar da amostra a ser analisada. Cabe ressaltar que a melhoria da instrumentação nuclear utilizada minimizou o problema de interferências espectrais, dado que os sistemas atualmente utilizados produzem um fotopico aproximadamente gaussiano com largura a meia altura (FWHM) de aproximadamente 2 keV para energia de $1,3\text{ MeV}$ e 1 keV para a energia de $0,12\text{ MeV}$. É possível associar o desvio padrão do fotopico com a largura a meia altura por $FWHM = 2,35 \cdot \sigma$ [9]. No entanto, mesmo com a melhoria da resolução em energia dos sistemas de aquisição atualmente aplicados em NAA, existem casos onde as interferências espectrais ainda ocorrem, e nem sempre é possível utilizar outras transições gama do decaimento ou esperar que o radionuclídeo interferente decaia. Um exemplo são os casos onde a meia vida do elemento interferente é maior do que a do elemento que se deseja analisar, tornando-se impossível esperar um tempo adequado para minimizar esse tipo de interferência. Nesse tipo de limitação, assim como na diminuição de efeitos de detecção (como os efeitos *bremsstrahlung* e *Compton*), a *espectroscopia em coincidência gama-gama multiparamétrica* pode intervir positivamente.

Nesse tipo de espectroscopia, mais de um detector é utilizado para realizar a aquisição de dados de duas transições gamas em cascata de um mesmo núcleo em cada detector, de maneira que sejam registradas as informações de energia do fóton incidente e também o tempo de chegada do fóton¹ para cada detector. Sendo que apenas radiações emitidas em um intervalo de tempo muito curto são selecionadas, dizendo-se que essas radiações estão em coincidência, permitindo assim que transições gama de energias próximas, e até mesmo iguais, porém emitidas por diferentes núcleos possam ser separadas.

A *espectroscopia em coincidência gama-gama multiparamétrica* é uma técnica amplamente utilizada em estudos de dados nucleares, como por exemplo em estudos de esquemas de decaimentos de radioisótopos, estrutura nuclear, determinação de razão multipolares, entre outros [10–14].

¹ Em alguns sistemas de aquisição são fornecidos os valores de diferença de tempo dos fótons incidentes dentro de um intervalo de tempo máximo pré determinado. No presente estudo são registrados o tempo de chegada de todos os fótons.

A aplicação de *medidas em coincidência gama-gama* em NAA, também chamada de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental em Coincidência (CINAA), iniciou-se há cerca de 50 anos em estudos de [Bramlitt \[15\]](#); [Ehmann e McKown \[16\]](#); [Kim, Speecke e Hoste \[17\]](#). Segundo [Tomlin, Zeisler e Lindstrom \[18\]](#) as medidas em CINAA também não são amplamente utilizadas, pois as medidas somente são possíveis para radioisótopos que apresentam intensidade gama adequada para esse tipo de medida, o que acaba reduzindo o número de elementos possíveis de serem analisados quando comparado com INAA. [Vobecký et al. \[19\]](#) destacam que outra complicação para a ampla utilização da técnica de CINAA foi a baixa memória dos computadores da época.

Dentre as possibilidades de utilização da CINAA destacam-se os estudos direcionados em melhoria de determinação de concentração de elementos que sofrem problemas de interferência espectral, onde podemos destacar [Kim, Speecke e Hoste \[17\]](#); [Meyer et al. \[20\]](#); [Yoho, Landsberger e Trace \[21\]](#), dentre outros.

Em virtude de apenas eventos em coincidência serem selecionados, esse método apresenta também a vantagem de redução de algumas estruturas espectrais - como a gerada por espalhamento Compton - possibilitando a diminuição do limite de detecção de alguns elementos [\[18, 22–24\]](#) provenientes de amostras de origem ambiental, geológica ou biológica. Outra característica favorável de medições por CINAA é a diminuição do Raio X contínuo, denominado radiação de *bremssstrahlung*, proveniente da interação das partículas β com a matéria. A presença de elementos como Fósforo, Potássio e Sódio em altas concentrações em amostras de origem biológicas e/ou ambientais, intensifica o efeito *bremssstrahlung*. Uma das vantagens de medidas em CINAA consiste na capacidade de diminuição do contínuo do espectro gerado pelos efeitos *Compton* e *bremssstrahlung* [\[25\]](#).

Diversos autores vêm utilizando sistemas de aquisição digitais para aplicação em medidas de CINAA [\[26\]](#). Esses sistemas possuem diversas vantagens em relação aos sistemas analógicos, dentre eles podemos citar:

- A quantidade de equipamentos e cabos utilizados na espectroscopia digital é menor do que os utilizados na espectroscopia analógica em coincidência, reduzindo interferências, deformação no pulso e facilidade de operação;
- O tempo morto é menor;
- Todos os canais trabalham com cópia idêntica dos sinais;
- Os sinais são facilmente capturados, uma vez que é utilizado apenas um cabo vindo diretamente do pré amplificador;

- Facilidade no acesso *on line* (isto é, durante a aquisição) dos espectros gerados;
- As informações de tempo são preservadas, pois todos os filtros rodam em um mesmo clock, os atrasos são feitos por meio de software;

Atualmente alguns laboratórios em diversos países utilizam sistemas digitais multiparamétricos aplicados em CINAA, podendo-se destacar o Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica localizado na Universidade do Texas em Austin e o Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica localizado no National Institute of Standard na Technology (NIST). Esses dois laboratórios realizam medidas em CINAA e INAA em aparatos experimentais distintos, ou seja, as medidas em CINAA e INAA não são realizadas ao mesmo tempo.

O presente estudo tem como *objetivo principal* e principal contribuição inovadora, o desenvolvimento de um sistema de aquisição versátil que utilize os dados obtidos pela espectroscopia simples (INAA) e medidas em coincidência (CINAA) simultaneamente, a fim de se eliminar problemas de interferências espectrais e diminuição de fundo contínuo, gerados por efeito Compton e *bremsstrahlung* possibilitando a diminuição de limites de detecção para alguns elementos em amostras de origem biológica, geológica e ambientais. Para atingir a meta principal desse estudo os seguintes *objetivos específicos* foram desenvolvidos:

- Seleção dos elementos que podem ser detectados por Análise Ativação Neutrônica Instrumental em Coincidência;
- Aprendizado em diferentes sistemas de medidas multiparamétricas analógica e digital;
- Montagem de um sistema de aquisição versátil utilizando o módulo V1724-PHA da CAEN;
- Desenvolvimento de software e metodologias para realizar as análises;
- Análise de materiais de referência certificados para verificação da qualidade dos resultados em relação à exatidão e precisão.

A estrutura textual dessa tese é dividida em 4 capítulos além dessa Introdução. No capítulo 2 serão descritos os fundamentos teóricos necessários para a compreensão do funcionamento da INAA e do entendimento de como as medidas em CINAA podem ajudar auxiliar na determinação de alguns elementos. A parte experimental empregada nas medidas realizadas nos diferentes laboratórios e a montagem do sistema de aquisição $\gamma\gamma$ no IPEN serão descritas no capítulo 3. No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados relacionados às melhorias em limites de detecção, eficiência de detecção para medidas utilizando mais

de 2 detectores e coincidência $\gamma\gamma$ e as concentrações determinadas pela espectroscopia por INAA e CINAA nos laboratórios onde foram realizadas medidas. No capítulo 5 serão discutidas as perspectivas futuras relacionadas com o sistema versátil de aquisição $\gamma\gamma$ montado no IPEN, assim como as conclusões sobre o desempenho do sistema e suas aplicabilidades em análises de amostras reais.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nessa seção da tese serão abordados apenas os aspectos relevantes no desenvolvimento do trabalho, começando com um breve histórico da Análise por Ativação Neutrônica e os princípios básicos da técnica. Em seguida serão tratadas as questões básicas de decaimentos em cascata e correlação angular para introduzir a Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência.

Serão apresentadas também metodologias para correções devido à perda de contagens, que tem um papel importante em medidas em coincidência. Essas metodologias serão direcionadas às perdas de contagem devido ao tempo morto do sistema e também ao efeito de empilhamento de sinais.

Os efeitos *Compton* e *Bremsstrahlung*, que podem ser minimizados pelas medidas em CINAA, serão abordados na parte final desse capítulo.

2.1 Análise por Ativação Neutrônica (NAA)

A ativação nuclear foi descoberta por Irene Joliot Curie e Frederic Joliot em 1934 [27] pelo bombardeamento de emissores alfa naturais em alumínio, boro e magnésio. Hevesy e Levi [28] sugeriram a aplicação do método de ativação com nêutrons em análises reais na determinação da composição química em uma amostra, contudo essa metodologia apresentava limitações devido à falta de clareza em processos físicos como absorção de nêutrons, baixos fluxos de nêutrons disponíveis na época e também devido à falta de equipamentos apropriados.

As primeiras determinações de concentração de elementos utilizando a técnica de NAA foram realizadas por Brown e Goldberg [29] em estudo de meteoritos utilizando um reator nuclear com fluxo de nêutron na ordem de $10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

A construção de reatores nucleares de pesquisa no final da segunda guerra mundial, o desenvolvimento dos detectores cintiladores, bem como de toda a eletrônica envolvida na aquisição de dados, desempenharam papel de grande importância no estabelecimento e aperfeiçoamento da espectroscopia gama que foram fundamentais para a consolidação da NAA como poderoso método analítico.

Os primeiros detectores de Ge(Li) confeccionados na década de 60 também contribuíram positivamente para a NAA, uma vez que a resolução em energia desses detectores era cerca de 30 vezes melhor do que os detectores de cintilação usados, permitindo assim a determinação de diversos radionuclídeos simultaneamente. A consolidação da NAA como uma

ferramenta de análise multielementar foi proporcionada pelo surgimento/desenvolvimento dos detectores semicondutores de germânio devido à sua excelente resolução em energia.

Hoje, a NAA constitui umas das aplicações mais importantes dos reatores nucleares de pesquisa, e tem sido amplamente utilizada em diversos laboratórios na determinação multielementar em diversos tipos de matrizes, dentre eles o Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN do IPEN-CNEN/SP).

2.2 Princípios básicos da Análise por Ativação Neutrônica

Em NAA, a composição isotópica de uma amostra é determinada pela detecção de radiação gama característica emitida por um núcleo que sofre o processo de captura de um nêutron. Ao sofrer o processo de captura neutrônica, o núcleo torna-se instável e pode emitir o excesso de energia de diferentes maneiras:

- (i) Beta menos (β^-) - processo mais frequente de decaimento em NAA, no qual o núcleo perde um nêutron e ganha um próton e emite uma partícula β^- (elétron) e um anti-neutrino;
- (ii) Beta mais (β^+) - nesse tipo de decaimento o núcleo perde um próton e ganha um nêutron e emite um pósitron (elétron com carga positiva) e um neutrino;
- (iii) Captura eletrônica - nesse processo um elétron das camadas mais interiores é capturado pelo núcleo e um próton e o elétron capturado se combinam para gerar um nêutron, resultando na emissão de um neutrino.

Quase sempre os decaimentos radioativos são seguidos de emissão gama para a desexcitação do núcleo. Deste modo, devido às vantagens de detecção de radiação gama, a determinação da presença de um elemento na amostra em geral é feita por meio de transições gama características emitidas no decaimento de cada radioisótopo formado, observando as energias das emissões gama e a meia vida do decaimento.

A atividade do radioisótopo formado no processo de captura neutrônica é proporcional ao fluxo de nêutron ao qual a amostra está submetida, à seção de choque para captura de nêutrons ¹ e ao número de átomos presentes na amostra, além do tempo de irradiação e da meia vida do radioisótopo formado..

¹ A seção de choque para captura de nêutrons é um parâmetro nuclear que expressa a probabilidade de um nêutron incidente ser capturado por um núcleo. Essa probabilidade é expressa em barn (b) e é dada em unidade de área $b = 10^{-24}cm$

Na Figura 1 é representado um esquema de formação de um radioisótopo por meio da reação (n, γ) via decaimento β^- .

Figura 1 – Esquema de formação e desexcitação do núcleo irradiado.

Fonte: o autor da tese.

O núcleo alvo A_ZX ao capturar um nêutron transforma-se em um núcleo composto do tipo ${}^{A+1}_Z X^*$, instável e em estado excitado, este núcleo composto frequentemente perde energia emitindo radiação gama com tempo de meia vida muito curto, da ordem 10^{-16} a 10^{-14} s. Esses raios gama são denominados raios *gama prontos*. A NAA pode ser realizada utilizando esses raios gama prontos e essa metodologia é denominada por *Prompt Gamma Neutron Activation Analysis* (PGNAA), sendo realizada durante a irradiação da amostra em virtude do tempo de meia vida desses raios gama prontos serem muitos baixos.

Quando um núcleo decai emitindo uma partícula β^- , o radioisótopo ${}^{A+1}_Z X^*$ formado pela captura de um nêutron, transforma-se em outro nuclídeo, no caso ${}^{A+1}_{Z+1} Y^*$. Esse novo radionuclídeo formado também pode se encontrar em um estado excitado e consequentemente emitir radiação gama para a desexcitação. Na maior parte dos casos, a NAA é realizada utilizando esses raios gama, chamados de atrasados, e essa metodologia é denominada *Delayed Gamma Neutron Activation Analysis* (DGNA), ou simplesmente Análise por Ativação Neutrônica (NAA), que é a metodologia empregada atualmente no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do IPEN.

Para entender como é feita a medição utilizando os raios gama atrasados, vamos utilizar o caso do háfnio, cuja determinação é feita pela reação (n, γ) do isótopo ${}^{180}\text{Hf}$ (com abundância isotópica é de 13,62%) [30], com seção de choque para captura de nêutrons térmicos de $13,04 \pm 0,07\text{ b}$ [31]. Nesse exemplo, a verificação da presença de Hf é feita pelas emissões gama características do radioisótopo ${}^{181}\text{Ta}$ que é filho do ${}^{181}\text{Hf}$. As transições gama características emitidas pelo ${}^{181}\text{Ta}$ podem ser vistas na Figura 2.

Normalmente são escolhidas as transições gama mais intensas para realizar a de-

Figura 2 – Esquema de desexcitação do ^{181}Ta .

Fonte: Firestone et al. [30].

terminação da concentração do elemento de interesse, no entanto, existem outros fatores relevantes tais como presença de interferências espectrais, efeitos secundários de detecção, etc.

O cálculo da atividade de um radioisótopo formado pela reação (n, γ) deve considerar a taxa de formação e também a taxa de decaimento durante a irradiação, uma vez que radioisótopo formado começa a decair durante o processo de irradiação. Portanto, do ponto de vista teórico pode-se calcular o número de átomos ativados em função do tempo de irradiação utilizando equação 2.1.

$$\frac{dN_y}{dt} = \sigma_x \phi N_x - \lambda_y N_y \quad (2.1)$$

Onde:

σ_x é a seção de choque para captura de nêutrons térmicos em cm^{-2} ;

ϕ é o fluxo de nêutrons em $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;

N_x número de átomos iniciais do isótopo que se pretende ativar (alvos);

λ_y é a constante de decaimento do radioisótopo formado pela reação (n, γ) , em s^{-1} ;

N_y é o número de átomos radioativos.

A atividade pode ser calculada realizando a integração da equação 2.1 entre $t=0$

(tempo inicial da irradiação) e o tempo final da irradiação. Adotando que o número de átomos ativados N_y é zero no início da irradiação, chegamos à equação 2.2 que expressa a atividade de um radioisótopo submetido a uma fonte de nêutrons por um tempo de irradiação t_i :

$$A_y = \sigma_x \cdot \phi \cdot N_x (1 - e^{-\lambda_y \cdot t_i}) \quad (2.2)$$

Com o auxílio da equação 2.3 pode-se determinar o número de átomos alvo presentes na amostra irradiada.

$$N_x = \frac{N_0 \cdot \theta_x \cdot m_x^t}{M_x} \quad (2.3)$$

Onde:

N_0 é a constante de Avogadro;

θ_x é a abundância isotópica;

m_x^t é a massa total do elemento químico a ser medido, em gramas;

M_x é a massa molar do isótopo a ser ativado.

Substituindo o valor de N_x na equação 2.2 obtém-se a equação 2.4 :

$$A_y = \frac{N_0 \theta_x m_x^t \sigma_x \phi}{M_x} (1 - e^{-\lambda_y \cdot t_i}) \quad (2.4)$$

Analisando a equação 2.4 verifica-se, como afirmado anteriormente, que atividade induzida é diretamente proporcional ao número de átomos iniciais, ao fluxo de nêutrons no qual a amostra está submetida e também à seção de choque para captura de nêutrons. No entanto, o fluxo de nêutrons em um reator nuclear pode ser dividido em três faixas de energia:

- (i) *Nêutrons térmicos* - estão em equilíbrio térmico com o meio, apresentando distribuição em energia aproximadamente maxwelliana em torno da energia cinética média do meio; em geral, assume-se velocidade média de 2200 m/s, correspondendo a uma energia média de 0,025 eV;
- (ii) *Nêutrons epitérmicos* - energias com distribuição aproximadamente $1/E$ que variam entre 0,1 e 100 keV, região em que as curvas de secção de choque apresentam intensas estruturas de ressonância;
- (iii) *Nêutrons rápidos* - a diferenciação entre nêutrons epitérmicos e nêutrons rápidos não é muito bem definida, mas em geral é assumido um valor limite entre 100 e 200 keV

[32] – nessa faixa de energia, a probabilidade de reações (n, γ) é extremamente baixa, predominando reações mais complexas.

A ativação da maior parte dos elementos da tabela periódica ocorre principalmente devido aos nêutrons térmicos e epitérmicos, visto que a seção de choque para captura de nêutrons rápidos é geralmente muito baixa quando comparada com os valores para os nêutrons térmicos e epitérmicos, e para essa faixa de energia predominam outras reações. Vale ressaltar também que o fluxo de nêutrons rápidos em reator nuclear de pesquisas é, na maioria das instalações, menor do que os fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos.

Considerando que amostra irradiada em um reator nuclear é normalmente submetida à um fluxo de nêutrons térmicos e epitérmicos deve-se levar em conta na equação 2.4 essas duas contribuições para se obter a atividade total da amostra, que pode ser calculada utilizando a equação 2.5:

$$A_y = \frac{N_0 \theta_x m_x^t}{M_x} \left(\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep} \right) \left(1 - e^{-\lambda_y \cdot t_i} \right) \quad (2.5)$$

Normalmente a medição da atividade do radionuclídeo é feita utilizando-se detectores de germânio de alta pureza ou HPGe, em virtude da boa resolução em energia que favorece as análises multielementares. A taxa de contagem de eventos registrados por um detector HPGe pela emissão gama característica de um radionuclídeo pode ser estimada empiricamente utilizando a equação 2.6.

$$T_y = \frac{N_0 \theta_x m_x^t}{M_x} \cdot \varepsilon \cdot I_\gamma \left(\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep} \right) \left(1 - e^{-\lambda_y \cdot t_i} \right) \quad (2.6)$$

Onde I_γ representa a intensidade da transição gama utilizada e ε a eficiência de detecção, parâmetro que depende da geometria de medição, do detector e da energia da transição gama.

A aplicação da NAA pelo *método comparativo* (metodologia utilizada nesse estudo) consiste em irradiar, simultaneamente, dentro de um mesmo dispositivo uma amostra que se deseja analisar e um padrão com massa conhecida do elemento que se deseja determinar a concentração. Dessa maneira as taxas de contagens da amostra e padrão (designadas pelos sub índices a e p, respectivamente) podem ser calculadas utilizando as equações 2.7 e 2.8:

$$T_{0a} = \frac{N_0 \theta_x m_a}{M_x} \cdot \varepsilon \cdot I_\gamma \left(\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep} \right) \left(1 - e^{-\lambda_y \cdot t_i} \right) \quad (2.7)$$

$$T_{0p} = \frac{N_0 \theta_x m_p}{M_x} \cdot \varepsilon \cdot I_\gamma \left(\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep} \right) \left(1 - e^{\lambda_y \cdot t_i} \right) \quad (2.8)$$

Os termos m_a e m_p das equações 2.7 e 2.8 referem-se à massa do elemento de interesse na amostra e padrão, respectivamente.

Na prática, quando se realiza NAA pelo método comparativo, a aquisição de dados da amostra e padrão é realizada no mesmo equipamento, mantendo-se a mesma geometria de modo que a eficiência de detecção (ε) seja a mesma para a medição das atividades da amostra e do padrão. Por fim, dividindo a equação 2.7 pela 2.8 e reagrupando os termos podemos determinar a massa total do elemento de interesse na amostra utilizando a equação 2.9.

$$m_a = \frac{T_{0a} \cdot m_p}{T_{0p}} \quad (2.9)$$

A concentração do elemento de interesse na amostra (C_a) pode ser obtida dividindo ambos os lados da equação 2.9 pela massa total da amostra (m_a^t), conforme mostrado na equação 2.10.

$$C_a = \frac{T_{0a} \cdot m_p}{T_{0p} \cdot m_a^t} \quad (2.10)$$

Em virtude da impossibilidade de medição da atividade simultaneamente da amostra e do padrão deve ser aplicada uma correção para diferentes tempos de decaimento por parte da amostra e do padrão [33]:

$$T = T_o \cdot e^{(-\lambda \cdot t_d)} \quad (2.11)$$

Aplicando a correção por Friedlander, Kennedy e Miller [33] para os tempos de decaimento da amostra (t_{da}) e do padrão (t_{dp}), chegamos à equação 2.12 que é utilizada para determinar a concentração dos elementos de interesse em NAA.

$$C_a = \frac{T_a \cdot m_p \cdot e^{\lambda(t_{da} - t_{dp})}}{T_p \cdot m_a^t} \quad (2.12)$$

2.3 Desexcitação em Cascata e Correlação Angular

Um núcleo em estado excitado pode emitir vários raios gama para eliminar o excesso de energia afim de atingir seu estado fundamental. As transições gama emitidas sucessi-

vamente por um mesmo núcleo, em intervalos tipicamente entre ps e ηs , são consideradas emissões gama em cascata ou em coincidência.

Um núcleo radioativo que possua um decaimento em cascata ao sair de um estado inicial de energia E_i , spin nuclear I_i , projeção m_i e paridade π_i pode emitir um fóton γ_a carregando momento angular L_1 e atingir um estado intermediário de energia E com spin nuclear I , projeção m e paridade π [34]. Para atingir o estado final (estado de menor energia), esse núcleo emite então um outro fóton γ_b de momento angular L_2 com tempo de meia vida entre ps e ηs , para que no final do processo o núcleo encontre-se no estado de menor energia, conforme pode ser visto na Figura 3 .

Figura 3 – Esquema de decaimento em cascata da radiação gama.

Fonte: autor da tese.

Os dois fótons representados na Figura 3 distinguem-se de fótons emitidos por núcleos diferentes, devido à existência de uma dependência temporal entre suas emissões. Esses eventos são frequentemente chamados de *eventos coincidentes*.

Medidas em coincidência $\gamma\gamma$ são usualmente realizadas utilizando ao menos dois detectores com a condição de que somente sejam processados e registrados eventos que cheguem em ambos os detectores com uma diferença de tempo menor do que um certo nível de aceitação do sistema de detecção. Esse limite para aceitação dos eventos é também frequentemente chamado de *janela de tempo* (essa terminologia será muito utilizada durante o texto).

No sistema representado na Figura 4, todos os fótons que chegam nos detectores 1 e

Figura 4 – Ilustração simplificada de um sistema utilizado em medidas de coincidência.

Fonte: autor da tese.

2 em um intervalo de tempo menor do que o nível discriminação², falando de outro modo, dentro da *janela de tempo* do sistema, são registrados como eventos coincidentes. No entanto, pode ocorrer o registro de eventos que não são provenientes de um decaimento em cascata, e, portanto, não possuem correlação com a meia vida do estado intermediário, esses eventos são chamados de *eventos acidentais* (ou *coincidências acidentais*) e a probabilidade de ocorrência desses eventos é constante ao longo do tempo, conforme pode ser visto na Figura 5.

As *coincidências reais* são aquelas em que as duas emissões originam-se no mesmo núcleo e formam um pico no histograma de diferença de tempo cuja centroide está localizada em $\Delta t = 0$ e sua largura representa a resolução temporal do sistema, conforme pode ser visto na Figura 5. As coincidências reais são obtidas subtraindo-se os eventos acidentais, que são constantes ao longo do tempo.

A correlação angular $\gamma\gamma$ ocorre no processo de emissão de energia de núcleos excitados e é resultado das leis da conservação da física, no caso conservação de momento angular, conservação da energia e conservação da paridade nos processos de emissão da radiação eletromagnética.

No entanto verifica-se experimentalmente que o padrão de emissão de raios gama de um grande conjunto de átomos (ordem do número de Avogadro) é isotrópico, isto em virtude de os spins nucleares estarem orientados aleatoriamente.

² Para se ter uma ideia da magnitude dos níveis de discriminação nesse estudo foram de 750 ns e 1 μ s.

Figura 5 – Espectro de diferença de tempo entre dois detectores.

Fonte: autor da tese.

Para observar o padrão anisotrópico da emissão da radiação gama (previsto pela teoria da correlação angular) existe a possibilidade de resfriamento da amostra à temperaturas próximas de 0 K e aplicação de campos magnéticos intensos, de modo a alinhar os spin nucleares. Outra maneira consiste na utilização de pelo menos dois detectores de radiação, de maneira que se for registrado um fóton em um dos detectores, serão selecionados um conjunto de átomos que tenham orientação de spin de tal maneira que serão registrados no outro detector os fótons que tenham uma correlação angular com o primeiro fóton emitido resultando em um padrão de distribuição angular não isotópico, que é a base experimental da técnica de correlação angular $\gamma\gamma$.

A teoria da correlação angular $\gamma\gamma$ prevê que a direção de emissão de fótons em estado excitado possui uma dependência angular (θ) com o eixo do spin nuclear e a direção de emissão da radiação que é expressa por um função de probabilidade de emissão $W(\theta)$, conforme mostrado na equação 2.13.

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} \cdot P_k \cos(\theta) \quad (2.13)$$

Onde A_{kk} são os coeficiente de correlação angular $\gamma\gamma$ e $P_k \cos(\theta)$ são os polinômios de Legendre.

2.4 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental em Coincidência

A técnica de Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência (CINAA) é baseada no princípio da detecção de fótons em coincidência, onde são utilizadas duas transições gama provenientes de uma desexcitação em cascata para se determinar as concentrações do elemento de interesse.

A CINAA pode atingir um maior grau de discriminação quando comparada com NAA convencional em virtude de critérios mais rigorosos para a validação de um evento, ou seja, são considerados nos cálculos de concentração apenas os eventos de decaimento gama em cascata que chegam em ambos os detectores em um intervalo de tempo muito curto; este critério diminui o número de eventos registrados e tem a capacidade de diminuir a radiação de fundo e a parte contínua do espectro de energia gerado por espalhamentos *Compton* e *bremsstrahlung*, além de, na grande maioria dos casos, eliminar as interferências espectrais.

Para a aplicação da técnica de CINAA faz-se necessária a utilização de pelo menos dois detectores (que aqui serão designados pelos sub índices 1 e 2 e um sistema de aquisição que registre os eventos coincidentes dentro de uma determinada janela de tempo). Analogamente à NAA convencional, podemos calcular o número de eventos registrados de um decaimento em cascata formados por γ_a e γ_b inserindo a função de correlação angular $W^{ab}(\theta)$ para o decaimento em cascata do radionuclídeo utilizado e as eficiências de detecção transições gama a e b para os detectores 1 e 2 (ε_a^1 e ε_b^2) nas equações 2.7 e 2.8, conforme mostrado nas equações 2.14 e 2.15.

$$T_{1,2am}^{ab} = \frac{N_0 \cdot \theta_x \cdot m_{am}}{M_x} \cdot W^{ab}(\theta) \cdot \varepsilon_a^1 \cdot \varepsilon_b^2 \cdot I_{ab}(\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep}) \cdot (1 - e^{\lambda_y t_i}) \quad (2.14)$$

$$T_{1,2pa}^{ab} = \frac{N_0 \cdot \theta_x \cdot m_{pa}}{M_x} \cdot W^{ab}(\theta) \cdot \varepsilon_a^1 \cdot \varepsilon_b^2 \cdot I_{ab}(\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep}) \cdot (1 - e^{\lambda_y t_i}) \quad (2.15)$$

Onde I_{ab} é probabilidade de decaimento em cascata das transições a e b . Deste modo, utilizando amostra e um padrão com massa conhecida do elemento de interesse chega-se à equação 2.16³ que é utilizada para determinação da concentração em medidas de CINAA.

$$C_{am}^{1,2} = \frac{T_{1,2am}^{ab} \cdot m_{pa} \cdot e^{\lambda(t_{da} - t_{dp})}}{T_{1,2pa}^{ab} \cdot m_a^t} \quad (2.16)$$

³ Todo o desenvolvimento e correções utilizados para o desenvolvimento da equação 2.16 são análogos os desenvolvidos nos princípios básicos de Análise por Ativação Neutrônica.

Analogamente, a concentração pode ser determinada no caso recíproco, quando um evento de energia a chega do detector 2 e o evento de energia b chega no detector 1, utilizando a equação 2.17.

$$C_{am}^{2,1} = \frac{T_{2,1am}^{ab} \cdot m_{pa} \cdot e^{\lambda(t_{da}-t_{dp})}}{T_{2,1pa}^{ab} \cdot m_a^t} \quad (2.17)$$

2.5 Perdas de Contagem

Durante o processo de aquisição de dados podem ocorrer perdas de contagens principalmente devido ao tempo morto do equipamento e ao problema de empilhamento de pulsos. Nessa subseção serão apresentadas questões relevantes no processo de digitalização de pulsos para apresentar métodos de correção de perdas de contagens devido ao tempo morto do sistema e ao efeito de empilhamento de pulsos (*pile up*).

2.5.1 Princípios básicos de digitalização de pulsos

O processo de espectroscopia gama utilizado nesse trabalho, consiste na interação de um quantum de energia com um detector de radiação apropriado, nesse caso detectores de HPGe. O tempo de interação da radiação com o detector é extremamente curto, da ordem de ns , e por esse motivo pode-se considerar que a transferência de energia do fóton para o detector é instantânea [9].

A energia da radiação incidente é proporcional à carga (Q) formada no volume ativo do detector no tempo $t = 0$. A coleção desta carga gerada é realizada aplicando-se um campo elétrico no detector e o tempo de coleta dessas cargas é de alguns ns para detectores de HPGe. Esse tempo é proporcional à mobilidade dos portadores de carga no volume ativo do detector e à distância da posição de interação ao coletor de cargas.

Na Figura 6 está representado um esquema da carga total depositada no detector que pode ser obtida pela integral da corrente $i(t)$ indo de $t = 0$ até o tempo total de coleta $t = t_c$.

Existem basicamente três modos de operação de detectores: modo corrente, modo média do quadrado da tensão e o modo pulso. O modo pulso será explicado com maiores detalhes em virtude de que o detector utilizado nesse estudo opera nessa forma.

No modo pulso são registradas as cargas totais geradas pela interação de cada fóton com o detector, pois esse parâmetro carrega a informação de energia da radiação incidente.

A natureza do pulso produzido por um evento depende das características do circuito ao qual o detector está acoplado, no caso dos HPGe eles são conectados diretamente a um

Figura 6 – Tempo de coleta de um detector hipotético.

Fonte: autor da tese.

pré-amplificador. Nesse tipo de acoplamento o sinal produzido será afetado pela resistência R e pela capacitância C do sistema de aquisição. O sinal produzido pelo pré amplificador apresenta a característica de ter uma voltagem dependente do tempo $V(t)$, cujo decaimento tem uma constante de tempo dada por $\tau = R \cdot C$. Os circuitos que operam no modo pulso podem ser classificados em dois casos distintos.

- (i) Casos onde $\tau \ll t_c$. Nesse tipo de operação o tempo de coleta do circuito externo é menor do que o de coleta das cargas, por isso a corrente fluindo no circuito é essencialmente a mesma que flui no detector.
- (ii) Casos onde $\tau \gg R \cdot C$. Nesse tipo de regime de trabalho apenas uma corrente pequena passará pelo circuito externo durante o processo de coleção de carga. Algumas características importantes devem ser consideradas:
 - O tempo transcorrido para o sinal do pulso atingir o valor máximo da sua amplitude, chamado de tempo de subida do sinal, é uma característica apenas do detector. Nenhuma característica do circuito externo altera esse tempo de subida;
 - Por outro lado, o tempo de decaimento do pulso é determinado pela constante de tempo ($\tau = R \cdot C$) do circuito externo;
 - A amplitude $V(t)$ é determinada pela razão da carga criada no detector (Q_t) e a capacitância do sistema $V_{max} = Q_t/C$.

Como a capacitância normalmente é constante, conclui-se que o valor da energia depositada é proporcional ao valor da voltagem máxima atingida.

2.5.2 Tempo morto

Em todos os detectores existe um intervalo de tempo mínimo para que dois pulsos possam ser registrados como individuais. Em alguns casos esse tempo é devido, principalmente, ao detector e em outros ele tem maior influência da eletrônica associada a ele. Este tempo mínimo para que dois pulsos possam ser registrados como sendo individuais é denominado de tempo morto.

Devido à natureza probabilística do decaimento nuclear sempre existe a possibilidade da perda de um evento verdadeiro em virtude de um segundo evento ocorrer em um intervalo de tempo muito curto do evento que o precedeu. Essas perdas devido ao tempo morto ocorrem mais frequentemente em casos onde a taxa de eventos registrados é maior, e nesses casos é necessário aplicar correções para minimizar essas perdas.

Existem dois tipos de modelos para tempo morto que são mais utilizados: o *paralisável* e o *não paralisável*. Esses modelos são representações idealizadas que descrevem o comportamento de um sistema real de contagens. A Figura 7 representa o comportamento básico desses sistemas.

Figura 7 – Ilustração do registro de evento para o tempo morto paralisável e não paralisável.

Fonte: autor da tese.

No centro da Figura 7 estão representados seis eventos distintos que ocorrem no detector, o tempo morto do sistema é representado pela letra grega τ .

No modelo paralisável (representado no topo da Figura 7) a ocorrência de eventos simultâneos em um intervalo de tempo menor do que o tempo morto do sistema provoca um aumento no tempo de processamento do sistema por um período τ , ocasionando uma diminuição no número de eventos registrados. No exemplo apresentado seriam registrados apenas 3 eventos para o modelo paralisável.

No caso do tempo morto *não paralisável* (parte de baixo da Figura 7) apenas os eventos que ocorrem dentro do tempo morto do sistema são perdidos. Nesse caso seriam registrados 4 eventos.

Para aquisições com atividades baixas os dois modelos fornecem resultados semelhantes, no entanto para aquisições com alta taxa de eventos o modelo não paralisável é mais adequado. Assumindo que n é a taxa de interações reais; r é a taxa de interações registradas e τ o tempo morto do sistema, o tempo total que o sistema fica impossibilitado de fazer aquisição é dado por $r \cdot \tau$, portanto a taxa na qual os eventos são perdidos pode ser expressa por $n \cdot \tau \cdot r$ ou também por $n - r$, portanto:

$$n - r = n \cdot \tau \cdot r \quad (2.18)$$

Para o modelo *não paralisável* a taxa de eventos reais pode ser expressa por:

$$n = \frac{r}{1 - r\tau} \quad (2.19)$$

Essas correções para tempo morto devem ser aplicadas em NAA para que as taxas de contagens registradas sejam comparáveis. Técnicas de medidas de tempo morto são desenvolvidas considerando-se o fato de que o tempo morto não varia linearmente em função do tempo [9].

2.5.3 Empilhamento

O efeito empilhamento é uma consequência da detecção e registro quase simultâneo (ou simultâneo) de dois fótons [35], de maneira que os dois pulsos não possam ser separados como eventos individuais. O sinal resultante será equivalente à soma do primeiro pulso detectado e da porção do segundo pulso que foi sobreposto.

Esse tipo de problema torna-se mais relevante em amostras com altas atividades, uma vez que a probabilidade de ocorrência de somas randômicas aumenta com o quadrado da taxa

total de contagens [35]. No entanto, mesmo em amostras com baixa atividade o problema ainda existe devido à sua natureza randômica.

A maior parte dos amplificadores lineares comercializados possuem circuitos eletrônicos capazes de descartar pulsos que sofram interferência do problema de empilhamento, de modo a diminuir as distorções no espectro geradas por esse efeito.

Os pulsos que são afetados pelo empilhamento possuem forma diferente dos pulsos livres desse problema [9]. Algumas técnicas para rejeição dos pulsos problemáticos são baseadas na discriminação de pulsos. Esse tipo de abordagem apresenta a vantagem de também descartar pulsos com problemas de coleção incompleta de cargas pelo detector, no entanto os sistemas mais utilizados apresentam apenas a possibilidade de rejeição de pulso, sendo incapazes de separá-los.

Uma outra técnica consiste em fazer o sinal oriundo do pré-amplificador passar por duas ramificações em paralelo – uma rápida e uma outra lenta. Na ramificação rápida são gerados dois pulsos lógicos de curta duração que marcam o tempo preciso de chegada dos pulsos. Na ramificação lenta, o evento é processado usando os métodos convencionais para obter-se informação de amplitude de pulso (ou energia do fóton incidente) – nesse tipo de sistema, o pulso com a informação de energia somente é registrado se não for registrado um segundo pulso na ramificação rápida durante o processamento do pulso pela ramificação lenta.

Na Figura 8 está representado um sistema de rejeição de empilhamento por um sistema dotado de uma ramificação rápida e uma ramificação lenta. O tempo de processamento do pulso para obter a informação de energia pela ramificação lenta é representado pela letra τ . Na Figura 8, o segundo pulso somente é registrado se ele ocorrer em um intervalo de tempo maior que o tempo de processamento, portanto no caso apresentado na Figura 8a o segundo pulso é registrado; já no caso da Figura 8b o tempo de chegada do segundo pulso é menor do que o tempo de processamento, logo a informação de energia é descartada.

O método de rejeição de empilhamento baseado no circuito rápido-lento diminui a ocorrência desse problema, no entanto, o problema pode persistir para pulsos que são registrados em um intervalo de tempo menor do que a resolução da ramificação rápida, nesse caso o pulso registrado será uma combinação dos dois pulsos registrados.

2.5.4 Correção para problemas de perdas de contagem

O primeiro método – e mais utilizado – é o método da *combinação de fontes* onde uma fonte é contada individualmente e, posteriormente, a primeira fonte é combinada com outra, fazendo a medida das duas de uma só vez. Nesse método a taxa de contagem das

Figura 8 – **a)** representação de um pulso registrado pelo método da ramificação lenta e rápida; **b)** representação de um pulso descartado pelo método da ramificação lenta e rápida.

Fonte: autor da tese.

duas fontes combinadas deve ser menor do que a soma das taxas das duas fontes contadas individualmente, pois o tempo morto não varia linearmente.

Pelo valor da diferença entre as taxas de contagens o tempo morto do sistema é calculado pela equação (2.20).

$$\tau = \frac{r_1 \cdot r_2 - [r_1 \cdot r_2 \cdot (r_{12} - r_1) \cdot (r_{12} \cdot r_2)^{1/2}]}{r_1 \cdot r_2 \cdot r_{12}} \quad (2.20)$$

Para esse tipo de metodologia não é aconselhável realizar aproximações matemáticas, pois estas podem introduzir erros nos resultados.

O *método das duas fontes* apresenta a desvantagem de ser mais trabalhoso do ponto de vista experimental, uma vez que as medidas devem ser feitas em replicatas. Um método alternativo e fortemente utilizado em estudos de física nuclear é o *método do gerador de pulsos*. Esse método consiste em estimar o tempo morto do sistema utilizando um gerador de pulsos (ou pulsador) com uma frequência constante e conhecida.

Nesse tipo de correção a saída do pulsador é conectada diretamente à entrada de testes do pré-amplificador [21, 36]; o sinal gerado pelo pulsador deve ser ajustado de maneira que os pulsos apresentem as mesmas características dos pulsos amplificados pelo pré-amplificador, isto é, mesmo tempo de subida e descida.

A área do pico associado ao pulsador pode ser usada como um cronômetro preciso do

tempo em que o detector está medindo (chamado também de “tempo vivo”), pois a medição da amostra e dos pulsos gerados pelo pulsador estão sujeitas às mesmas possibilidades de perdas de contagem. Nesse método a área total de cada pico da amostra (A_t) é dividida pela área do pulsador (A_p) e multiplicada pela frequência do pulsador (f), portanto a correção para pode ser expressa pela equação (2.21).

$$n = \frac{A_t \cdot f}{A_p} \quad (2.21)$$

2.6 Efeito Compton

O processo no qual um fóton incidente perde parte de sua energia por espalhamento na interação com um elétron do meio no qual ele está atravessando recebe o nome de efeito *Compton* [9, 37, 38]. Nesse processo de interação o fóton transfere parte de sua energia para o elétron (denominado elétron de recuo) e em virtude da aplicação das leis de conservação de momento o fóton espalhado em um ângulo θ possui energia menor do que o fóton incidente. A variação de onda do fóton é dada pela equação (2.22)

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{h}{m_e \cdot c} \cdot (1 - \cos\theta) \quad (2.22)$$

Onde h é a constante de Planck e λ_1 e λ_2 são os comprimentos de onda do fóton incidente e espalhado, respectivamente, m_e a massa do elétron e θ o ângulo de espalhamento.

Em espectroscopia γ , quando um fóton incidente não deposita toda sua energia no volume ativo do detector devido ao espalhamento *Compton*, ocorre um aumento do fundo contínuo do espectro nas energias inferiores à do fóton original, formando um patamar cujo resultado é a diminuição da sensibilidade na detecção de fótons, ou em outras palavras, aumento do Limite de Detecção (LD) [39–46]. Portanto, o efeito *Compton* produz na técnica de NAA aumento dos limites de detecção ou diminuição de sua sensibilidade.

Para minimizar os efeitos gerados pelo espalhamento Compton alguns pesquisadores utilizam supressores *Compton* [39, 40, 45]. No entanto, medidas em CINAA podem diminuir o contínuo do espectro gerado pelo espalhamento *Compton* em virtude de apenas eventos coincidentes serem registrados (note que os eventos provenientes de espalhamento Compton em coincidência com os fótons que se deseja medir estarão presentes), conforme já demonstrado por Goto et al. [40]; Meyer [24] e Zeisler et al. [47].

2.7 Efeito *Bremsstrahlung*

Tanto a teoria clássica quanto a quântica predizem que uma carga elétrica ao ser acelerada emite radiação eletromagnética com intensidade proporcional ao quadrado da aceleração [48]. O efeito *Bremsstrahlung* é originado pela interação de elétrons rápidos com a matéria, onde parte da energia do elétron é convertida em radiação eletromagnética [9].

A taxa de conversão da energia do elétron em *Bremsstrahlung* (radiação de frenamento) é proporcional à energia inicial do elétron, ao número atômico do material com o qual o elétron interage e à distância entre o núcleo e elétron que sofre a interação, visto que a força atrativa é inversamente proporcional ao quadrado da distância [48].

A estrutura no espectro dos fótons originados pelo efeito *bremsstrahlung* é contínua e sua extensão é proporcional à energia do elétron incidente. Os fótons emitidos são predominantemente em baixas energias, e a energia média dos fótons é apenas uma pequena fração da energia dos elétrons incidentes [9].

Na Figura 9 está representada uma ilustração do desvio do caminho de um elétron ao interagir com um núcleo.

Figura 9 – Representação simplificada do efeito *bremsstrahlung*.

Fonte: autor da tese.

O efeito *Bremsstrahlung* desempenha papel importante em INAA, principalmente em amostras de origem biológicas, pois nesse tipo de matriz normalmente está presente em quantidade significativa o elemento fósforo, que ao ser irradiado dá origem ao nuclídeo ^{32}P

é um emissor beta puro (ou seja, decai sem emissão de radiação γ), dando origem a fortes interferências devidas ao efeito *bremsstrahlung*. Diversos pesquisadores [45, 49, 50] apontam o fato de que em amostras com altos teores de P, ocorre a diminuição da sensibilidade da técnica principalmente devido ao aumento do contínuo do espectro gerado na região de baixa energia devido ao efeito *bremsstrahlung* [45]. Nesse contexto, medidas em CINAA podem melhorar os limites de detecção para essas amostras, em virtude da diminuição do contínuo do espectro gerado pelo efeito *bremsstrahlung*, uma vez que esses fótons não são coincidentes com os fótons dos decaimentos a serem observados.

2.8 Limites de Detecção

Nas subseções 2.6 e 2.7 foi exposto que a ocorrência de efeito *Compton* e *bremsstrahlung* diminuem a sensibilidade da técnica em virtude do aumento dos limites de detecção. O Limite de Detecção (LD) indica a concentração mínima a partir da qual um elemento pode ser detectado e é diretamente proporcional ao contínuo do espectro na região da energia do fóton associado ao decaimento do isótopo de interesse [51, 52]. O limite de detecção pode ser calculado utilizando a equação (29).

$$LD = 3,29 \cdot \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (2.23)$$

Onde BG é o valor da área abaixo do fotopico e LT é o tempo vivo de aquisição.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em 2 subseções que compreendem as principais tarefas realizadas para o desenvolvimento de um sistema versátil de aquisição de dados capaz de realizar medidas em INAA convencional e medidas em CINAA simultaneamente no IPEN.

As etapas preliminares foram necessárias para a aprendizagem da lógica envolvida nas medidas em coincidência $\gamma\gamma$, bem como realizar estudos preliminares relacionados à espectroscopia em coincidência $\gamma\gamma$ utilizando digitalizadores e instrumentação analógica.

3.1 Medidas Preliminares

As medidas preliminares em diferentes laboratórios foram fundamentais para definição do melhor projeto para o sistema de medidas de CINAA que foi desenvolvido no LFNA do Instituto de Física da USP (IF-USP) do IPEN. Esses estudos foram divididos em três etapas:

1. Medidas realizadas no Laboratório Aberto de Física Nuclear - onde utilizou-se instrumentação analógica;
2. Medidas realizadas no NIST – onde foram feitos estudos relacionados a eficiência e limites de detecção em medidas em coincidência utilizando digitalizadores;
3. Medidas realizadas na Universidade do Texas em Austin – onde foram analisadas amostras de origem ambiental, biológica e geológicas, bem como estudos comparativos entre os limites de detecção obtidos pela INAA e CINAA.

Nas subseções 3.1.1.1, 3.1.2 e 3.1.3 estarão descritas as metodologias empregadas nos estudos preliminares citados acima; e na subseção 3.2 serão apresentados os procedimentos do desenvolvimento do sistema de aquisição versátil desenvolvido no LFNA do IPEN.

3.1.1 Medidas realizadas no laboratório aberto de física nuclear

Foram realizadas medidas preliminares no Laboratório Aberto de Física Nuclear (LAFN) localizado no Instituto de Física da USP, utilizando-se um sistema de aquisição multiparamétrico analógico para coincidência $\gamma\gamma$, a fim de se avaliar a viabilidade de aplicação de medidas em coincidência em NAA e também para verificar a capacidade de um sistema desse tipo ser aplicado em análises multielementares. Para tal, foram irradiados padrões sintéticos dos elementos de interesse e materiais de referência. Essas medidas também permitiram o

estudo de cada tarefa executada pelos diferentes módulos eletrônicos utilizados na aquisição de dados de eventos coincidentes com instrumentação analógica.

3.1.1.1 Preparação e irradiação das amostras e padrões sintéticos

Para esse estudo foram confeccionados padrões sintéticos multielementares pipetando-se $50\ \mu\text{L}$ de solução diluída de cada um dos elementos de interesse em tiras de papel filtro Whatman nº 40 com dimensões de $1,8 \times 6,0\ \text{cm}$. Em seguida as tiras foram secadas em temperatura ambiente por um período de 24 h, em um dessecador contendo sílica gel como material dessecante.

Após o procedimento de secagem, essas tiras foram dobradas com o auxílio de uma pinça recoberta com teflon, e em seguida inseridas em invólucros de polietileno incolores e previamente desmineralizados. Os invólucros foram então selados com o auxílio de uma seladora elétrica. Na Figura 10 são apresentadas fotografias de algumas etapas do processo de preparação dos padrões sintéticos pipetados.

Figura 10 – Processo de preparação dos padrões sintéticos pipetados.

Fonte: autor da tese.

Os elementos presentes em cada padrão pipetado, bem como a respectiva concentração na solução diluída e sua massa final nos padrões são apresentadas nas Tabelas 1, 2, 3 e 4.

Foram preparados e irradiados dois materiais de referência de origem biológica para verificar a capacidade do sistema multiparamétrico em detectar as transições gama em coincidência em amostras reais. Ambos materiais de referência foram de tecido de mexilhão, sendo um deles Mussel Tissue (SRM2976) fabricado pelo National Institute of Standard and Technology (NIST) [53] e o outro Tecido de Mexilhão (TMO11) pelo IPEN [54]. Nas Tabelas 5 e 6 são apresentadas as concentrações de referência certificadas para os elementos presentes no tecido de mexilhão TMO11.

Tabela 1 – Composição elementar do padrão sintético L3.

Elemento	Concentração (g/mL)	Massa no padrão (ηg)
*Cs	12,002	600,1
*Cd	199,91	9996
*Co	3,007	150,35
K	10013	$500,65 \cdot 10^3$
*La	12,014	600,7
*Sc	1,600	80,0

*Elemento de interesse.

Tabela 2 – Composição elementar do padrão sintético S3.

Elemento	Concentração ($\mu g/mL$)	Massa no padrão (ng)
*As	30,04	150,2
Cr	40,219	2010,95
Cu	1003,76	$100,18 \cdot 10^3$
Mo	60,209	3010,56
*Se	160,141	8007,05
*Sb	12,018	600,9

*Elemento de interesse.

Tabela 3 – Composição elementar do padrão sintético R3.

Elemento	Concentração ($\mu g/mL$)	Massa no padrão (ng)
*Eu	1,992	99,6
*La	20,024	1001,2
Lu	2,988	149,4
*Nd	40,048	2002,4
*Sc	2000	100
*Sm	10,012	500,6
*Tb	3,001	150,05
Yb	5,995	299,75

*Elemento de interesse.

Tabela 4 – Composição elementar do padrão sintético BR3.

Elemento	Concentração ($\mu g/mL$)	Massa no padrão (ng)
*Br	100,20	5,01

*Elemento de interesse.

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentadas as concentrações dos elementos presentes no material de referência de Tecido de Mexilhão (SRM2976).

Tabela 5 – Valores de referência das concentrações, em $mg \cdot kg^{-1}$, e respectivas incertezas atribuídos aos elementos determinados no material de referência de tecido de mexilhão (TMO11).

Elemento	Concentração ^a , $mg \cdot kg^{-1}$	U, %
*Ag	$2,45 \pm 0,41$	17
*Br	250 ± 42	17
*Cd	$0,61 \pm 0,15$	24
Ce	$1,82 \pm 0,22$	12
Cr	$1,16 \pm 0,27$	23
*Cs	$0,106 \pm 0,026$	25
*Fe	585 ± 58	10
Hg	$0,170 \pm 0,048$	28
*La	$0,82 \pm 0,14$	17
Rb	$4,93 \pm 0,92$	19
*Sc	$0,199 \pm 0,023$	11
V	$2,89 \pm 0,82$	29

*Elemento de interesse nesse estudo;^a incertezas apresentadas são incertezas expandidas, calculadas usando-se fator de abrangência $k = 2$, que fornece nível de confiança de aproximadamente 95%; U=erro percentual.

Tabela 6 – Valores certificados para a concentração, em $mg \cdot kg^{-1}$, e respectivas incertezas atribuídas aos elementos determinados no MR de mexilhão (TMO11).

Elemento	Concentração ^a , $mg \cdot kg^{-1}$	U, %
*As	$13,7 \pm 1,8$	13
Ca, %	$0,271 \pm 0,030$	11
Cl, %	$3,62 \pm 0,43$	12
Co	$0,829 \pm 0,077$	9,3
K, %	$0,81 \pm 0,11$	14
Mg, %	$0,360 \pm 0,043$	12
Mn	$23,4 \pm 3,1$	13
Na, %	$2,27 \pm 0,36$	16
*Se	$4,42 \pm 0,45$	10
Th	$0,280 \pm 0,041$	15
Zn	$119,6 \pm 9,5$	7,9

*Elemento de interesse nesse estudo;^a incertezas apresentadas são incertezas expandidas, calculadas usando-se fator de abrangência $k = 2$, que fornece nível de confiança de aproximadamente 95%.

Para as irradiações foram pesadas alíquotas com cerca de 140 mg de cada um dos materiais de referência e aplicada uma correção para o teor de umidade. Essa correção consistiu na pesagem de uma alíquota de aproximadamente 200 mg de cada um dos materiais em pesa-filtros limpos utilizando uma balança da marca Shimadzu modelo AUW220D. Posteriormente

Tabela 7 – Concentrações certificadas para o material de referência te tecido de mexilhão SRM2976.

Elemento	Concentração ($mg \cdot kg^{-1}$)	Incerteza ^a ($mg \cdot kg^{-1}$)
*As	13,3	1,8
*Cd	0,82	0,16
Cu	4,02	0,33
Fe	171,0	4,9
Pb	1,19	0,18
*Se	1,80	0,15
Zn	137	13

*Elemento de interesse nesse estudo;^a incertezas apresentadas são incertezas expandidas, calculadas usando-se fator de abrangência $k = 2$, que fornece nível de confiança de aproximadamente 95%.

Tabela 8 – Valores certificados para o material de referência te tecido de mexilhão SRM2976.

Elemento	Concentração ($mg \cdot kg^{-1}$)	Incerteza ($mg \cdot kg^{-1}$) ^a
Al	134	34
Cr	0,5	0,16
Ni	0,93	0,33
Ag	0,011	4,9
Sn	0,096	0,18
Ca	0,76	0,03
Cl	5,7	0,5
Mg	0,53	0,05
K	0,97	0,05
Na	3,5	0,1
Br	329	15
Ce	0,109	0,008
Cs	0,027	0,001
Co	0,61	0,02
Eu	0,0024	0,0003
Mn	33	2
Rb	4,14	0,09
Sc	0,0146	0,0003
Sr	93	2
Th	0,011	0,002

^a incertezas apresentadas são incertezas expandidas, calculadas usando-se fator de abrangência $k = 2$, que fornece nível de confiança de aproximadamente 95%.

os pesa-filtros foram levados para secagem à temperatura de 85°C em uma estufa de secagem e esterilização da marca VISOME modelo V110-2 até que atingissem massa constante. Os índices de correção de massa foram de 3,84% para o TMO11 e de 3% para o SRM2976.

Os padrões sintéticos e materiais de referência foram embrulhados individualmente em folhas de alumínio e posteriormente envolvidos juntos em uma única folha de alumínio, e foram então irradiados por um período de 16 horas dentro do mesmo dispositivo de irradiação, visando garantir que as condições de irradiação fossem as mesmas. O conjunto foi irradiado no reator nuclear IEA-R1 sob um fluxo de nêutrons de aproximadamente $4,6 \cdot 10^{12} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Na Figura 11 está representada a sequência de eventos para a irradiação dos materiais de referência e padrões sintéticos.

Figura 11 – Esquema da sequência para preparação e irradiação. **a)** padrões sintéticos e materiais de referência pesados; **b)** padrões materiais de referência embrulhados em folha de alumínio; **c)** amostras prontas para serem inseridas no "coelho"; **d)** irradiação.

Fonte: autor da tese.

3.1.1.2 Instrumentação utilizada

O sistema de aquisição de dados em coincidência $\gamma\gamma$ utilizado no LAFN era constituído de dois detectores HPGe e dois supressores Compton acoplados a uma eletrônica analógica baseada nos padrões NIM [55] e CAMAC [9,56]. Na Figura 12 está representado um esquema do sistema de aquisição utilizado.

Figura 12 – Eletrônica utilizada na aquisição dos dados no LAFN.

Fonte: autor da tese.

Os sinais oriundos dos detectores HPGe 1 e HPGe 2 foram divididos em duas ramificações diferentes, sendo uma linha denominada lenta e a outra rápida. A parte lenta do circuito carrega a informação de amplitude/energia dos pulsos extraídos do pré-amplificador, que após receberem o tratamento adequado em um amplificador linear (AMP_{2.8} e AMP_{2.7}) alimentam o *Analogic to Digital Converter* (ADC₁ e ADC₂).

A parte rápida do circuito é utilizada para se extrair as informações sobre o tempo de aquisição dos sinais, e é constituída de um *Timing Filter Amplifier* (TFA_{1.1.1} e TFA_{1.1.2}) que é um amplificador rápido e fornece um sinal preciso de tempo de chegada do pulso (com duração na ordem de alguns *ns*), esse sinal alimenta o *Constant Fraction Discriminator* (CFD_{1.3.1} e CFD_{1.3.2}) que tem a função de ser um marcador preciso de tempo de chegada dos pulsos, independentemente de suas amplitudes. O sinal que sai do CFD passa por um *Gate and Delay Generator* (GG_{1.4.1} e GG_{1.4.2}) onde é ramificado. Uma das ramificações vai direto para o *módulo de coincidência multiparamétrica*, sendo que se os sinais vindos dos dois HPGe chegarem dentro de uma *janela de tempo* determinada é mandado um sinal de start para *Time to Digital Converter* (TDC) e um sinal de gate para o *Analogic to Digital Converter* (ADC) e o módulo multiparamétrico faz o registro da energia e tempo dos pulsos. A outra ramificação é atrasada e se liga com o sinal proveniente do supressor *Compton* (que possui somente a parte rápida de tratamento do sinal) nos módulos de coincidência 1.5.1 e

1.5.2 (que estão ligados aos HPGe 1 e 2, respectivamente) para que apenas sejam aceitos os eventos coincidentes, ou seja, gerados por fótons que não depositaram toda a energia nos detectores, os sinais dos supressores Compton são ligados ao Stop do TDC.

Os sinais das linhas rápidas são atrasados nos *gate and delay generators* (GG_{3.11.5} e GG_{3.11.8}) para que mandem o sinal de STOP no TDC. O TDC se comunica com o módulo de coincidência multiparamétrico para que sejam então registradas as informações de tempo e energia dos eventos registrados um a um.

Os detectores foram posicionados com um ângulo de 180° entre si¹ e as medidas foram realizadas com distâncias de 8,5 cm e 4 cm entre as amostras e a face de cada detector. A Figura 13 mostra fotos dos posicionamentos dos detectores com os supressores Compton e foto de parte da eletrônica utilizada.

Figura 13 – a) e b) foto da geometria dos detectores; c) e d) foto de parte da instrumentação utilizada.

Fonte: autor da tese.

3.1.1.3 Análise de dados

Como já dito, os dados de medidas para espectroscopia gama unidimensional (INAA convencional) contêm apenas as informações das energias dos eventos, ao passo que na es-

¹ Em virtude da possibilidade de maior aproximação dos detectores que implica em maior eficiência de detecção

pectroscopia $\gamma\gamma$ multiparamétrica, são registradas além das energias depositadas em cada detector, a informação de tempo dos eventos registrados.

Os resultados obtidos com o sistema do LAFN foram manipulados e analisados com o auxílio do programa BIDIM [57].

Em sua tela principal o BIDIM apresenta um espectro bidimensional, onde os eixos representam os canais/energias dos detectores 1 e 2 e as contagens bidimensionais são representadas em uma escala de tons de cinza. Ainda na tela principal é apresentado um espectro de diferença de tempo entre os eventos registrados, onde é possível fazer a seleção dos eventos de interesse (coincidências reais). Os espectros unidimensionais dos eventos registrados em cada detector podem ser vistos na tela principal (Figura 14, esses espectros são denominados por *projeção total*. Esse tipo de espectro também é conhecido por *espectro de janela em energia aberta*, e nele são registrados todos os eventos coincidentes com o detector oposto.

O programa possui a função de *fatiar* os espectros de projeção total. *Fatiar um espectro consiste em separar os eventos em função de uma dada faixa de energia*². Os espectros de projeção total e espectros fatiados podem ser exportados e analisados com o auxílio de programas adequados³. Na Figura 14 é apresentada a tela principal do programa BIDIM.

O programa BIDIM oferece a possibilidade de realizar ajustes de picos bidimensionais, que é uma ferramenta que otimiza o trabalho do analista, visto que não há necessidade de *fatiar* o espectro para cada transição gama analisada. O ajuste bidimensional é feito selecionando a região do pico a ser ajustado e indicando uma posição inicial para o ajuste do pico. Como resultado o programa fornece um relatório contendo a área do pico bidimensional ajustado, as larguras a meia altura (diferentes para cada detector) posição dos picos e os valores de Chi-quadrado e um gráfico de resíduos, conforme pode ser verificado na Figura 15.

Na Figura 16 é apresentado, a fim de ilustração, o pico bidimensional das transições gama de 1120 e 889 keV do ^{46}Sc que o programa BIDIM realiza os ajuste.

3.1.2 Medidas realizadas no NIST

Foram realizadas medidas no *National Institute of Standard and Technology* (NIST) a fim de se avaliar a sensibilidade de um sistema de CINAA já estabelecido no estudo de amostras de origem biológica.

² Exemplo de fatiar um espectro em medidas em coincidência: Ao analisarmos a projeção total de uma fonte de ^{60}Co verificaremos as duas transições de 1173 e 1332 keV. O espectro de projeção total vai apresentar as duas transições registradas em coincidência com o par oposto, de maneira que se fatiarmos (ou selecionarmos) em um dos detectores a energia correspondente a 1332 keV, por exemplo, iremos ver no espectro do outro detector apenas a energia de 1173 keV.

³ Guimarães-Filho [57] apresenta um manual de uso do software BIDIM.

Figura 14 – Tela principal do programa BIDIM.

Fonte: autor da tese.

Figura 15 – a) Tela de seleção de picos para ajuste; b) resultados da qualidade do ajuste.

Fonte: autor da tese.

3.1.2.1 Preparação e irradiação das amostras

Nesse estudo foram utilizados os materiais de referência Oyster Tissue (SRM 1566) [58], material de referência de tecido de peixe e um de tecido de mexilhão confeccionados

Figura 16 – Exemplo de pico dimensional que o programa BIDIM ajusta.

Fonte: autor da tese.

no IPEN (cujas concentrações foram apresentadas nas Tabelas 5 e 6). Foram preparadas 3 alíquotas de cada um desses materiais de referência com aproximadamente 200 mg cada uma para as irradiações.

A determinação dos teores de umidade desses materiais de referência consistiu na pesagem de alíquotas de aproximadamente 200 mg em uma balança da marca Mettler Toledo modelo XP 205, em seguida os materiais foram secados em uma estufa à temperatura de 85°C por um período de 4 horas e então resfriadas por 1 hora à temperatura ambiente, esse procedimento foi repetido até que as amostras atingissem uma massa constante. Os valores de correção obtidos foram de 2,75%, 3,14% e 4,8% para o tecido de mexilhão (TMO11), Fish tissue (FT) e Oyster Tissue (Oy), respectivamente.

Foram preparados padrões sintéticos multielementares, pipetando-se 50 μL de solução padrão diluída em folhas de papel filtro circulares. Após um período de secagem de 24 horas foram feitas pastilhas de aproximadamente 1,3 cm de diâmetro com esses papéis filtros utilizando uma prensa com pressão de 10.000 tonelada/força (também foram feitas pastilhas com os materiais de referência). A Figura 17 mostra as etapas de preparação dos materiais de referência e padrões sintéticos utilizados.

As amostras e padrões sintéticos foram irradiados dentro de um mesmo dispositivo de irradiação por um período total de 12 horas sob um fluxo de nêutrons de $3,4 \cdot 10^{13} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ no NIST Center for Neutron Research. As amostras foram irradiadas por 6 horas de um lado,

Figura 17 – Preparação para irradiação dos padrões sintéticos e materiais de referência analisados no NIST.

Fonte: autor da tese.

sofreram uma rotação de 180 graus em torno de seu eixo e irradiados por mais 6 horas para minimizar problemas devido à depleção de fluxo.

3.1.2.2 Instrumentação utilizada no NIST

Foram utilizados dois sistemas distintos para realizar a coleta de dados, um deles para realizar medidas em coincidência (CINAA) e o outro para realizar medidas em modo unidimensional (NAA convencional).

O sistema em coincidência era composto de 4 detectores HPGe. As análises foram feitas utilizando-se os resultados de coincidência com 4 detectores e também com apenas 2 detectores, a fim de se comparar as eficiências de detecção na geometria utilizando 2 e 4 detectores. A Figura 18 mostra o arranjo experimental utilizando quatro e dois detectores e na Tabela 9 são apresentadas as características dos detectores utilizados.

Tabela 9 – Eficiência e resolução dos detectores utilizados no NIST.

Nome	Eficiência Relativa (%)	FWHM em 1332 keV
Sophia*	87	1,81
Daphne	64	1,82
Linda*	66	1,79
Meike	77	2,2

*utilizado no arranjo com dois detectores.

A aquisição de dados foi realizada utilizando uma placa digitalizadora PIXIE4 fabricada pela XIA [59], cujos parâmetros são regulados pelo software *qpx*, desenvolvido pelo NIST, sendo a primeira vez que o software foi utilizado em uma medida real de CINAA. O

Figura 18 – Arranjo experimental para 4 e para 2 detectores do NIST.

Fonte: autor da tese.

software *qpx* permite realizar o controle dos parâmetros da aquisição, ter acesso aos espectros durante as medidas e ainda realizar as análises dos espectros gerados.

Foram confeccionados dois porta-amostras, um para ser utilizado com 4 detectores, posicionando a amostra a uma distância de 5 cm dos detectores com um ângulo de 45° e outro utilizado no arranjo para 2 detectores, posicionando a amostra a uma distância de 1 cm dos detectores, conforme visto na Figura 18.

As medidas no modo unidimensional (INAA convencional) foram realizadas utilizando um sistema separado composto por um detector HPGe e uma placa digitalizadora ORTEC.

3.1.3 Medidas realizadas na Universidade do Texas em Austin

As medidas realizadas na Universidade do Texas em Austin tiveram como objetivo inicial verificar a aplicação de CINAA em amostras de origem geológica, biológica e também ambiental. Entretanto, os estudos foram direcionados para se extrair informações relacionadas com melhoramentos nos limites de detecção para essas amostras. Para tal, as amostras foram irradiadas e os dados foram coletados por meio de espectroscopia gama convencional e medidas em coincidência.

3.1.3.1 Preparação e irradiação das amostras

Na universidade do Texas foram feitas irradiações de materiais de referência de origem biológica, ambiental e geológica. Para tal finalidade foram irradiadas 3 alíquotas diferentes de cada amostra com massas entre 0,0631 g e 0,54397 g. Na Tabela 10 são apresentados os

materiais de referência irradiados juntamente com as massas, tempo de irradiação e qual a metodologia empregada nas irradiações.

Tabela 10 – Descrição da irradiação das amostras.

Amostra	Código	Massa (g)	Tempo de irradiação (s)	Tipo de irradiação
Dolt5 ¹	S0544	0,1102	7200	Epitérmico
Tort1 ¹	S0545	0,0631	7200	Epitérmico
1573 ²	S0546	0,0967	7200	Epitérmico
Dolt5	S0508	0,48602	28800	Mista
Tort1	S0512	0,39573	28800	Mista
1573	S0516	0,32861	28800	Mista
Tort1	S0513	0,0893	7200	Térmica
1573	S0517	0,1039	7200	Térmica
Dolt5	S0509	0,0947	7200	Térmica
SRM1632D ³	S0470	0,41594	7200	Mista
SRM2709 ³	S0469	0,54397	7200	Mista
SRM2704 ³	S0468	0,42637	7200	Mista

¹amostra de origem biológica; ²amostra de origem ambiental; ³amostra de origem geológica.

As amostras foram irradiadas em diferentes posições do reator nuclear NETL⁴ sob um fluxo de nêutrons uniforme na ordem de $10^{-12} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (no caso da irradiação mista) com os tempos de irradiação apresentados na Tabela 10. Os materiais foram separados para serem irradiados dentro de um mesmo dispositivo de irradiação em grupos de 3. Na Tabela 10, essa divisão está representada por ordem de cores, isto é, os materiais codificados por S0544, S0545 e S0546 foram irradiados dentro do mesmo dispositivo e assim por diante.

3.1.3.2 Instrumentação utilizada

O sistema de aquisição é composto de dois detectores HPGe ambos com resolução de 2,1 keV no pico de 1332 keV do ⁶⁰Co. As saídas dos pré-amplificadores foram ligadas diretamente em uma placa digitalizadora da PIXIE4 fabricada pela XIA (mesma marca e modelo utilizada no NIST, descrita na subseção 3.1.2.2).

Os detectores foram posicionados formando um ângulo de 180° com a amostra centralizada com uma distância de aproximadamente 1 cm entre as faces dos dois detectores, conforme representado na Figura 19.

A aquisição de dados foi realizada utilizando o software fornecido pelo próprio fabricante da placa e a análise dos dados foi realizada utilizando-se um software desenvolvido no laboratório da própria universidade.

⁴ Nesse reator existem linhas para irradiação térmica, epitérmica e fluxo misto de nêutrons.

Figura 19 – Representação do sistema de aquisição utilizado em Austin.

Fonte: autor da tese.

O software utilizado na análise dos dados possibilita a visualização dos picos registrados nas projeções totais de ambos os detectores e possibilita também *fatiar* o espectro de projeção total e extrair as áreas das transições gama em coincidência com o par oposto.

Para se verificar a influência do tempo de contagem nos resultados obtidos, o tempo utilizado na coleta de dados variaram entre 3 horas e de 12 horas.

3.2 Desenvolvimento do sistema de aquisição $\gamma\gamma$ no Laboratório de Física Nuclear Aplicada

O objetivo principal desse estudo foi o desenvolvimento de um sistema de aquisição que realize medidas de INAA convencional e CINAA no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) localizado no IPEN-CNEN/SP simultaneamente. Portanto nessa seção é apresentada uma descrição detalhada do sistema de aquisição $\gamma\gamma$ desenvolvido. Em seguida é apresentada uma descrição das características do utilizado na coleta de dados, bem como os ajustes de parâmetros importantes na coleta de dados. Ainda nesse capítulo será apresentada a metodologia empregada na preparação e irradiação das amostras e materiais de referência analisados no LFNA.

3.2.1 Montagem do sistema

O sistema de aquisição em coincidência montado no LFNA é constituído de dois detectores HPGe da marca Ortec, cujas resoluções em energia para a energia de 1332 keV e eficiência nominal relativa são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Característica dos detectores utilizados na montagem do sistema.

Detector	Resolução em energia (keV)	Eficiência (%)
Cacá	2,2	15
Poptop	4,2	20

As saídas dos pré-amplificadores dos detectores foram acopladas diretamente em um módulo digitalizador CAEN v1724, acoplado em um bastidor VME [60]. Os dois detectores foram posicionados com um ângulo de 180° entre si, conforme apresentado na Figura 20. Para o correto posicionamento dos detectores foi projetado um sistema formado por dois suportes independentes, onde um deles sustenta o detector localizado na parte superior (chamado de “Poptop”) e o outro apoia o detector localizado na parte inferior (chamado de “Cacá”). O suporte do detector Poptop posiciona a face do detector a uma altura fixa de 1,50 metros em relação ao chão. O suporte do detector Cacá possui um sistema de nivelamento que permite regular sua altura, para que o analista tenha a possibilidade de controlar a distância entre os detectores, visando a otimização do tempo morto na coleta de dados.

Figura 20 – Foto dos detectores em seus suportes.

Fonte: autor da tese.

Foram confeccionados dois portas amostras em plástico EPS⁵ utilizando uma impres-

⁵ Esse material foi escolhido em função da baixa densidade ($\sim 20 \text{ kg/m}^3$) que minimiza o efeito de absorção

sora 3D, que além da função de alinhamento, garante a fixação dos detectores e reprodutibilidade geométrica nas medições. Um dos porta-amostras é utilizado para realizar medidas de baixa atividade, pois a amostra fica centralizada a uma distância de 1 cm entre as faces dos detectores (a Figura 21 mostra o projeto e fotos dos dois porta-amostras). O segundo permite aquisição de dados com até três detectores simultaneamente e com ele também é possível realizar medidas em duas geometrias diferentes: 1) Amostra centralizada com uma distância de 4,5 cm das faces dos detectores superior e inferior; 2) amostra posicionada com um ângulo de 45° para medidas com 3 detectores. Na Figura 22 são apresentados os esquemas das peças e fotos do sistema montado para medidas nas diferentes geometrias possíveis.

Figura 21 – Detalhes do porta amostra utilizado nas medidas com três detectores **a)**; **b)** Detalhes do porta amostra utilizado nas medidas com dois detectores apresentam detalhes das medidas dos porta amostras; **c)** Foto do suporte de amostras e **d)** Foto dos dois porta amostras.

Fonte: autor da tese.

3.2.2 Módulo de aquisição de dados

O módulo digitalizador CAEN v1724 construído no padrão VME é recomendado para aplicações em espectroscopia de raios X e também em espectroscopia γ . O módulo possui 8 canais de entrada, resolução de 14 bits e taxa de amostragem de 100 MS/s em cada canal. Devido à sua alta frequência de amostragem a placa pode ser utilizada diretamente em sinais de saída de detectores HPGe.

Figura 22 – Sistema de medidas com distância de 1 cm entre os detectores **a)**; **b)** sistema de medidas com distância de 4,5 cm entre os detectores; **(c)** sistema de medidas com amostra inclinada em 45° .

Fonte: autor da tese.

A *firmware* instalada nesse módulo é do tipo “*Digital Pulse Processing for Pulse Height Analysis*” (DPP-PHA), programação no FPGA que possibilita o registro de informação de energia e tempo de chegada de cada pulso. A energia associada a cada pulso é obtida pelo método do trapézioide enquanto que o tempo é marcado com o método *leading edge*. Além disso, o fabricante da placa disponibiliza um *software* de aquisição de dados que permite o ajuste dos parâmetros relacionados com a energia dos eventos registrados e também com o tempo de chegada de cada pulso. Essa característica, que será detalhada posteriormente, permite a realização de medidas em coincidência $\gamma\gamma$.

O algoritmo utilizado pelo *MC2Analyzer* [61] para a determinação da altura de pulso é baseado no *Jordan Trapezoidal Filter* [62,63]. O filtro trapezoidal transforma o pulso do pré-amplificador, que possui uma subida rápida (na ordem de alguns ns) e descida tipicamente exponencial, em um trapézio, cuja altura é proporcional à energia depositada no detector. Já a marcação de tempo pelo método *leading edge* consiste basicamente em usar o o momento em que o pulso supera o nível de aceitação para aquisição como o tempo de chegada do pulso (*time stamp*).

Módulos que operam por tecnologia DSP (Digital Signal Processing), como os módulos usados na Universidade do Texas, no NIST e o módulo CAEN, possuem algumas vantagens em relação à eletrônica tradicional usada em espectroscopia em coincidência $\gamma\gamma$, como por exemplo:

- Redução drástica na quantidade de cabos e módulos utilizados;

- Facilidade de operação e configuração;
- Tornam simples a execução de medidas em coincidência e no modo unidimensional simultaneamente, que é o objeto de estudo dessa tese.

A comunicação entre a placa digitalizadora CAEN e o computador utilizado na coleta de dados é feita por meio de cabo óptico acoplado ao computador de aquisição por meio de uma interface CAEN A2818; a aquisição de dados foi feita utilizando o software *MC2Analyzer*, fornecido pelo próprio fabricante da placa.

3.2.3 Software de aquisição de dados

O software *MC2Analyzer* é uma interface gráfica que possui a função de programar os parâmetros relacionados à aquisição de dados (seja em modo coincidência ou em modo unidimensional) e também ajustar parâmetros relacionados aos valores de energia e tempo de chegada dos pulsos registrados, ou seja, o software permite a alteração dos parâmetros de entrada do *firmware*.

Durante o uso foram encontrados vários problemas de instabilidade do software nas primeiras versões, como o travamento durante a aquisição dos dados e algumas vezes o software não fazia o correto registro dos eventos, fatores que dificultavam a coleta de dados. No entanto, depois de vários testes e após instalar a versão 1.023o software se mostrou estável e confiável.

O software possui uma interface onde é possível selecionar para cada canal de entrada o modo de aquisição de aquisição independente, seja em coincidência, anticoincidência, ou espectroscopia *single* convencional (modo unidimensional). Com o software é possível realizar diferentes combinações de aquisição para 1 ou até mesmo os oito canais de entrada simultaneamente, o que torna a placa bem versátil para aplicações mais complexas. No entanto, para esse trabalho, foram de interesse apenas as seguintes combinações:

1. Aquisição em modo unidimensional para até oito detectores simultâneos. Como na espectroscopia gama convencional usada em INAA, apenas os valores de energia dos pulsos são registrados;
2. Aquisição em modo coincidência com “*list mode*” habilitado: nesse modo são registrados apenas os valores de energia e tempo dos sinais que chegam em ambos os detectores em um intervalo de tempo (*janela de tempo*) previamente estabelecido pelo analista;
3. Aquisição em modo unidimensional com *list mode* habilitado: nesse modo são registrados os valores de energia e tempo de todos os eventos que chegam nos detectores.

Utilizando essa metodologia de aquisição, e aplicando os filtros corretos na redução dos dados, é possível realizar as análises em modo unidimensional (INAA) e em coincidência (CINAA) simultaneamente, visto que com as informações de energia e tempo para cada detector o analista pode realizar a seleção e análise dos eventos coincidentes *off-line* (ou seja, após as medições). Esse tipo de abordagem é possível em virtude de que as informações de registro de tempo de cada evento são relativas ao mesmo *clock* interno da placa de aquisição.

Na imagem da Figura 23 é mostrada a interface gráfica do software *MC2Analyzer* onde se tem acesso aos diferentes modos de aquisição, seleção de janela de tempo e seleção dos detectores.

Figura 23 – Seleção de janela de tempo, seleção de detectores e tipo de aquisição no software *MC2Analyzer*

Fonte: autor da tese.

A seleção de aquisição em *list mode* é realizada em outra tela apresentada na Figura 24.

Nas próximas subseções serão apresentados os parâmetros de entrada do *firmware* que devem ser ajustados via software para otimização de resolução em energia e também na marcação de tempo de chegada de um pulso na placa digitalizadora.

Figura 24 – Seleção de janela de tempo, seleção de detectores e tipo de aquisição no software *MC2Analyzer*

Fonte: autor da tese.

3.2.4 Parâmetros ajustáveis na aquisição de dados

Para obter o melhor desempenho do digitalizador CAEN V1724 é necessário conhecer os parâmetros disponíveis nos ajustes de marcação do tempo de chegada do pulso (*time stamp*) e também os parâmetros da determinação da energia do evento registrado. Todos esses parâmetros são de fácil acesso por meio do software *MC2Analyzer* e nessa etapa será feita uma breve introdução às funções desses parâmetros.

Parâmetros relacionados com o tempo

3.2.4.1 Inpu Rise Time

Seleciona o tempo de subida do pulso que vem do pré-amplificador, o intervalo a ser considerado na obtenção do tempo associado ao pulso (*time stamp*) deve ser suficiente para que todo o tempo de subida do pulso seja selecionado

3.2.4.2 RC-CR²

O tempo de chegada de um pulso somente é registrado quando a curva bipolar do RC-CR² cruza a linha de base, sendo que esse valor não depende da amplitude.

3.2.4.3 Trigger Hold-Off

Definição de um intervalo de tempo no qual não são aceitos outros eventos pela placa de aquisição.

3.2.4.4 Threshold

Ajusta um valor mínimo para que o sinal do RC-CR² seja distinguido de ruído. O valor de **threshold** deve ser o menor possível desde que esteja acima do ruído.

Parâmetros relacionados com a energia

Para obter uma boa resolução em energia do sistema é necessário conhecer os parâmetros de ajuste da curva trapezoidal, que são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Parâmetros importantes do da curva trapezoidal utilizados na determinação e energia.

Fonte: autor da tese.

3.2.4.5 Trapezoidal Rise Time

Parâmetro que fornece o tempo de subida e de descida do pulso trapezoidal. Recomenda-se que o tempo de subida seja maior do que 1 ns para que a resolução de energia não seja

comprometida, no entanto, para altas taxas de contagens (ordem de kHz) devem ser usados valores de até 2 ns para evitar efeito empilhamento de pulsos.

3.2.4.6 Decay time

Realiza ajustes de polo zero do pulso trapezoidal. Algumas vezes o pulso trapezoidal não retorna corretamente à linha de base, o que implica na piora da resolução em energia.

3.2.4.7 Trapezoidal flat top

Determina o tamanho da parte superior do trapézio que será utilizado no cálculo da energia. Deseja-se o maior tamanho possível, no entanto, valores elevados desse parâmetro podem implicar em uma inclinação da parte superior do trapézio, piorando a resolução em energia, portanto há um compromisso entre tamanho do topo e o quão reto ele está.

3.2.4.8 Flat top delay

Determina o local da parte superior do trapézio que se será utilizada no cálculo da energia. Deve-se tomar cuidado na seleção desse parâmetro, pois em regiões mais próximas às bordas podem haver distorções do *flat top* que implicam em piora na resolução em energia.

3.2.4.9 Baseline mean

Número de pontos usados no cálculo da linha de base. Deve-se fazer um estudo empírico para determinar qual o valor fornece melhor resultado de resolução em energia.

3.2.4.10 Peak Hold off

Tempo escolhido após o processamento do trapezoide para que o equipamento não aceite novos sinais.

Deve-se ressaltar que cada detector tem um ajuste diferente do outro de modo que neste trabalho, foi feita uma varredura matricial dos parâmetros para que o melhor ajuste fosse obtido.

A fim de ilustração e para que o leitor tenha uma ideia dos valores aproximados na coleta de dados com detectores HPGe na Tabela 12 são apresentados os parâmetros ajustados para a coleta de dados dos detectores Poptop e Cacá

Tabela 12 – Parâmetros utilizados na coleta de dados com os detectores Poptop e Cacá.

Parâmetro	Detector	
	Poptop	Cacá
Input Rise Time	0,45 μs	0,45 μs
RC-CR ²	16	16
Trigger Hold-Off	1,06 μs	1,06 μs
Threshold	45	26
Trapezoidal Rise Time	8 μs	8 μs
Decay Time	53,20 μs	54 μs
Trapezoidal Flat Top	1,5 μs	1,5 μs
Baseline mean	40%	40
Peak Hold -Off	5 μs	5 μs

3.2.5 Programas para tratamento de dados do *MC2Analyzer*

Conforme mencionado anteriormente o objetivo final desse trabalho é o desenvolvimento de um sistema versátil que possibilite realizar medidas em espectroscopia convencional (INAA) e em coincidência (CINAA), simultaneamente. Para essa finalidade a aquisição de dados foi realizada usando-se duas metodologias diferentes, a saber:

1. *Modo single com list mode habilitado* – nesse método são registrados todos os eventos que chegam em ambos os detectores juntamente com o tempo de chegada. A aquisição realizada utilizando a metodologia 1 torna possível as medidas em INAA e CINAA simultâneas, utilizando softwares apropriados para o tratamento de dados;
2. *Modo coincidência com list mode habilitado* – nesse método apenas os eventos coincidentes que chegam dentro de uma certa janela de tempo (nesse caso 750 ns) são registrados. Embora essa metodologia não possibilite a aquisição por INAA e CINAA simultâneas ela foi utilizada em diversas medidas para a verificação do correto funcionamento dos algoritmos desenvolvidos para o tratamento dos dados obtidos pela metodologia 1.

À seguir serão apresentados dois softwares desenvolvidos para realizar as coincidências *off-line*.

3.2.5.1 AnalisaCaen

O AnalisaCaen [64] foi desenvolvido em linguagem de programação *Pascal* e não tem interface gráfica (usa-se linhas de comando para realizar as tarefas). Esse programa é composto por um pacote de 5 pequenos softwares e mais um integrador para simplificar seu uso. A seguir serão apresentadas as funções de cada um dos softwares desenvolvidos para o

tratamento dos dados fornecidos pelo *MC2Analyzer* juntamente com a sintaxe utilizada para a realização das rotinas. Os programas e pacotes são:

LeCAENCoinc

Quando o software *MC2Analyzer* faz a aquisição de dados com dois detectores e com o list mode habilitado ele gera um arquivo de texto de saída para cada detector, como exemplo: “nome_ch000.txt” e o outro “nome_ch001.txt”. Cada um desses arquivos apresenta 3 colunas que contém informações:

- Coluna 1: informação de tempo de chegada da informação (em dezenas de nano segundos);
- Coluna 2: canal do evento registrado, ou seja, energia;
- Coluna 3: informações extras (que apontam se houve algum erro na aquisição).

Esse programa lê esses dois arquivos e faz a busca pelos eventos coincidentes dentro de uma janela de tempo pré-determinada, para esse trabalho utilizou-se a janela de de 1 μs .

Para procurar as coincidências, o programa faz a leitura da primeira linha de cada um dos arquivos gerados pelo *MC2Analyzer* (chamaremos esses arquivos de ch000 e ch001 para exemplificar), se não houver coincidência o software prossegue a leitura da próxima linha do arquivo que possui o menor tempo de registro de evento. Por exemplo, se o tempo de ch001 é menor do que ch000, o programa vai ler apenas as próximas linhas de ch001 até que encontre um valor que esteja dentro da janela de coincidência com ch000, quando isso ocorre o programa registra os valores de energia e tempo das linhas coincidentes para os dois arquivos e repete o processo nas linhas seguintes desses arquivos.

Se por acaso o valor de ch001 ficar maior que o valor de ch000 e ainda fora da janela de coincidência, o software passa a comparar esse valor de ch001 com as próximas linhas do ch00, até que ache uma coincidência.

Sempre que o programa encontra eventos em coincidência ele escreve em um arquivo de saída do tipo ASCII o canal do detector no detector 0, canal no detector 1 e a diferença de tempo dos eventos (dt). A sintaxe deve ser: leCAENcoinc.v2.1 nomedoarquivo0.txt nomedoarquivo1.txt.

HistoCAEN

O HistoCAEN lê o arquivo gerado pelo LeCAENCoinc reduz os espectros para 4096 canais e gera os seguintes arquivos:

1. Espectro de projeção total para o detector 1;
2. Espectro de projeção total para o detector 2; item Espectro de diferença de tempo dos eventos registrados; matriz no formato canal 0, canal 1 e contagens.

O programa apresenta a possibilidade de se trabalhar no modo “Sem Janela”. Nesse modo os histogramas terão as coincidências totais, pois não são descartados os eventos acidentais. A sintaxe utilizada no modo sem janela é: `Histo_Caen_v3 arquivo_de_entrada`.

Para trabalhar no modo janelado deve-se abrir os espectros de tempo gerados e visualizar os canais que compreendem as coincidências reais e acidentais, posteriormente aplica-se a seguinte sintaxe para cada região desejada: `Histo_Caen_v3 arquivo_de_entrada número_de_canais dt_mínimo dt_máximo`.

Quando se faz a janela em tempo (seleção de eventos reais) os arquivos de saída gerados terão em seus nomes os valores de “dt_máximo” e “dt_mínimo” escolhidos.

Se forem escolhidas 2 regiões de coincidências acidentais e uma de coincidência total teremos 12 arquivos com seus respectivos dt’s.

SomaMatriz

Soma ou subtrai duas ou três matrizes, fazendo a compensação pelo número de canais de tempo, ou seja, sua principal função é realizar a subtração das coincidências acidentais, gerando como saída uma matriz e os histogramas correspondente aos dois detectores. Sintaxe: `SomaMatriz chn_t1 arquivo1 chn_t2 arquivo2 [chn_t3 arquivo3]`

Onde `chn_t1`, `chn_t2` e `chn_t3` são o número de canais de tempo usados ao janelar aquela matriz, com um valor positivo para a matriz de eventos totais e um número negativo para a de eventos acidentais (indicando subtração).

FatiaMatriz

Fatia uma matriz, gerando um histograma dos eventos coincidentes com aquela região específica.

Sintaxe: `FatiaMatriz nome_matriz detector canal_min canal_max`

Onde nome_matriz é o nome da matriz a ser fatiada (normalmente a de eventos reais, gerada no SomaMatriz), detector é o detector em que a janela será feita (importante: se a janela é feita no detector 1, o histograma resultante refere-se ao detector 2) e canal_min e canal_max são os limites da janela (em canais, não energia).

O arquivo de saída é: `nomematriz_detector_canalmin_canalmax.dat` (lembrando, mais uma vez, que se “detector” é igual a 1, o espectro é do detector 2 – e vice-versa).

Após realizar essa última etapa os arquivos podem ser usados para serem analisados em qualquer programa de análise de análise de picos, nesse caso o programa escolhido foi Genie2000.

Todas essas etapas podem ser verificadas no diagrama de blocos apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Diagrama de blocos do conjunto de ferramentas desenvolvido para manipulação dos dados do *MC2Analyzer*

O algoritmo utilizado para procurar as coincidências é semelhante ao algoritmo do AnalisaCaen, com a diferença que no final ele apresenta um relatório dos eventos falsos gerados pelo *MC2Analyzer*⁶. A diferença é que o DPP procura eventos em coincidência em até cinco linhas, caso não sejam encontradas coincidências o software recomeça a busca a partir da última linha analisada. Dessa forma os arquivos registrados apresentam menor número de eventos de que os obtidos pelo software AnalisaCaen.

A entrada de dados no software BIDIM é por um arquivo binário podendo este estar no modo fila simples ou janelado. O arquivo binário no modo fila simples contém a lista de energias e tempo dos detectores utilizados na aquisição de dados. No modo janelado, o arquivo binário contém apenas as energias dos detectores.

⁶ Algumas vezes o software *MC2Analyzer* fornece valores negativos de energia, A terceira coluna de extras indicam problemas relacionados à empilhamento, e esse software reconhece quando ocorre um empilhamento e não os utiliza nas coincidências.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas principais etapas de desenvolvimento desse trabalho que compreendem:

- (i) Estudos preliminares para a seleção de elementos possíveis de serem determinados por CINAA;
- (ii) Medidas preliminares no LAFN;
- (iii) Medidas no NIST;
- (iv) Medidas realizadas na Universidade do Texas em Austin;
- (v) Desenvolvimento, validação e implementação de um sistema versátil de análise por ativação neutrônica capaz de realizar medidas convencionais e em coincidência simultaneamente no IPEN.

4.1 Estudo de elementos candidatos para uso em CINAA

A detecção da radiação em INAA usualmente é realizada utilizando detectores HPGe. Esses detectores destacam-se pela boa resolução em energia, tipicamente de $1,9 \text{ keV}$ para o pico de 1332 keV [9] podendo variar em função de ruído eletrônico e qualidade dos detectores (como por exemplo a eficiência na coleta de cargas). No entanto, os detectores HPGe apresentam baixa eficiência de detecção da radiação gama na região acima de 300 keV e na região acima de 1 MeV , pode ocorrer da radiação passar sem interagir com o detector, diminuindo ainda mais a eficiência nessa região de energia [9, 65]. A eficiência dos detectores utilizados nesse trabalho foi medida experimentalmente e é em torno de 1,2% para região de 100 keV e 0,22% para a região de 1332 keV , conforme pode ser visto no gráfico das Figuras 27 e 28.

A CINAA utiliza transições gama em cascata para realizar as medidas, e a probabilidade de desintegração em cascata de uma transição gama a seguida de outra transição gama b ¹, dado por I_{ab} pode diminuir consideravelmente, quando comparada com as intensidades de emissão de apenas um dos raios gama, pois a probabilidade I_{ab} é proporcional ao produto das intensidades absolutas das transições a e b . Portanto, foi realizado um estudo prévio com o intuito de selecionar elementos que apresentem características favoráveis para a análise via CINAA levando-se em conta o valor da probabilidade emissão em cascata $\gamma\gamma$. Vale lembrar que outros parâmetros como seção de choque e abundância isotópica desempenham papel

¹ Normalmente também chamado de decaimento em cascata ab .

Figura 27 – Eficiência experimental em função da energia para o detector Cacá.

Fonte: autor da tese.

fundamental na escolha dos elementos que podem ser analisados. Portanto foram selecionados os elementos habitualmente empregados em INAA, que já possuem tais características favoráveis. Dessa forma foram consideradas três faixas distintas de probabilidade de emissão em cascata para aplicação em CINAA, sendo elas:

1. Elementos de difícil detecção em CINAA – intensidade da cascata gama inferiores a 5%;
2. Elementos de dificuldade intermediária – intensidade da cascata gama entre 5 e 15%;
3. Elementos de fácil aplicação em CINAA – intensidade da cascata gama superior a 15%.

Inicialmente foram selecionados elementos medidos via NAA que se desintegram por cascatas cujas energias das transições gama estejam na faixa de medição do detector HPGe. Utilizando a classificação mencionada, os elementos foram separados em 3 grupos distintos: sendo um para meia-vida curta (alguns minutos); outra para meia-vida intermediária (algumas horas) e o terceiro para longa (tempo de meia vida que varia entre alguns dias até alguns anos). Esses 3 grupos estão apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15.

Figura 28 – Eficiência experimental em função da energia para o detector Poptop.

Fonte: autor da tese.

Tabela 13 – Elementos de meia vida curta que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.

Elemento	Radioisótopo	Meia vida (min)*	Cascata gama (keV)*	$I_{ab}\%$ *
Mg	Mg-27	9,45	170- 843	0,5744
Ca	Ca-49	8,7	987 - 3064	0,073
Cu	Cu-66	5,1	883-1039	0,112
Ba	Ba-139	83,2	1264 - 165	0,0061
Br	Br-80	17,7	703 – 616	0,0127
Ca	Ca-49	8,7	987 - 3064	0,073
Cu	Cu-66	5,1 min	883 - 1039	0,0118
I	I-128	25	526 – 442	0,308
Mg	Mg-27	9,45	170 - 843	0,5744
Si	Al-29	6,6	1152 – 1273	0,7973
Si	Al-29	6,6	1152 – 1273	0,7973
Ti	Ti-51	5,8	608 - 320	1,1
Cl	Cl-38	37,3	1642 – 2167	13,52

*[66].

A análise da Tabela 13 indica que a CINAA não é aplicável para amostras de meia vida curta em virtude de duas razões:

1. Todas os elementos com exceção do ^{38}Cl apresentam baixa probabilidade de emissão gama em cascata;
2. O ^{38}Cl embora possua probabilidade de emissão em cascata relativamente alta (13,52%) possui meia vida baixa dificultando sua medida por CINAA, levando-se em conta que a baixa eficiência do sistema $\gamma\gamma$, lembrando-se das equações 2.14 e 2.15 que a eficiência do sistema é um produto das eficiências individuais dos detectores, exige um tempo de aquisição de dados mais longo para obter estatística suficiente em amostras reais.

Na Tabela 14 são apresentados elementos com meia vida intermediária que possuem decaimento em cascata. verifica-se pela análise dessa Tabela que 7 elementos apresentam baixa probabilidade de emissão gama em cascata (Hg, K, Ho, Dy, As, Sm e Cd), 3 apresentam probabilidade intermediária (Br, Cd e Mn) e 2 apresentam boa intensidade para serem determinados via CINAA (Mn e La).

Tabela 14 – Elementos de meia via curta que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.

Elemento	Radioisótopo	Meia Vida (h)*	Cascata gama (keV)*	$I_{ab}\%$ *
Hg	Hg-197	64,1	191-77	0,118
K	K-42	12,36	1992-1524	0,00741
Ho	Ho-166	26,8	1581 - 80	0,0125
Dy	Dy-165	2,33	633 – 361	0,00479
As	As-76	26,3	657-559	2,4
Sm	Sm-153	46,7	69 - 103	1,44
Cd	In-115m	53,5	492 -336	3,68
Br	Br-82	35,3	827 – 1044	6,5
Cd	In-115m	53,5	527 - 336	12,58
Mn	Mn-56	2,58	2113 – 846	14,14
Mn	Mn-56	2,58	1810 – 846	26,9
La	La-140	40,23	487 – 1596	43,41
La	La-140	40,23	815-1596	22,2
La	La-140	40,23	328 – 487	18,38
U	Np-239	56,4	106 -277	16,86

*[66].

Os elementos Br, Cd e Mn possuem probabilidade intermediária e já possuem metodologias bem estabelecidas para determinação em INAA convencional, portanto nesses casos a CINAA pode ser utilizada simultaneamente a fim de que o analista possa escolher a metodologia que apresente melhores resultados analíticos (por exemplo em casos onde as interferências da matriz possam ser minimizadas na CINAA). O ^{56}Mn apresenta uma cascata com boa intensidade para aplicação em CINAA (1810 e 846 keV), no entanto sua meia

vida não é favorável quando são considerados os tempos adequados para coleta de dados em medidas de CINAA, que tipicamente devem ser maiores do que os utilizados na INAA convencional.

A determinação ^{140}La utilizando a INAA é muito bem estabelecida e já foi estudada por diversos autores. Portanto, assim como no caso do Br, Cd e Mn, a CINAA pode ser aplicada como uma ferramenta para diminuição de limites de detecção. Verifica-se também que o U pode ser analisado por medidas em coincidência, em virtude de possuir uma meia vida e I_{ab} adequados.

Na Tabela 15 são apresentados os elementos com meia vida longa que podem ser determinados via CINAA.

Tabela 15 – Elementos de meia vida longa que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.

Elemento	Radioisótopo	Meia Vida (d)*	Cascata gama (keV)*	$I_{ab}\%$ *
Nd	Nd-147	10,99	319 - 91	0,544
Ni	Co-68	70,9	863 - 810	0,679
Yb	Yb-175	4,19	113 - 282	0,0564
Fe	Fe-59	44,5	192 - 1099	1,74
Sn	Sn-113	114,4	255 - 381	1,17
Tb	Tb-160	72,1	879 - 86	3,96
Se	Se-75	119	121 - 279	4,3
Sb	Sb-124	60,2	645 - 602	7,4
Sb	Sb-124	60,2	722 - 602	10,63
Ag	Ag-110m	249,8	818 - 657	7,05
Lu	Lu-177m	160	108 - 212	11,77
Se	Se-75	119	136-264	34,34
Sc	Sc-46	83,8	1120 - 889	99,97
Hf	Hf-181	44	133 - 482	34,5
Ag	Ag-110m	249,8	937 - 884	25,32
Ag	Ag-110m	249,8	884 - 657	69,75
Co	Co-60	5,2 y	1173 -1332	99,99
Cs	Cs-134	2 y	795-604	83,34

*[66].

Os principais elementos que podem ter seus resultados analíticos melhorados são o Sb que possui o decaimento em cascata de 722-602 keV com probabilidade de decaimento em cascata intermediário. Esse elemento apresenta dificuldade em sua determinação em virtude da ocorrência de interferências espectrais do ^{76}As (563 keV) e ^{134}Cs (604 keV), a determinação de Sb ainda pode ser mascarada devido ao efeito *Compton* de amostras com altos teores de Na (^{24}Na , 1369 keV), conforme estudado por Matsubara [67]. A dificuldade de determinação

de Se foi alvo de estudo de diversos autores [21, 25, 68] e as medidas por CINAA utilizando a cascata de 136-264 keV pode ser uma alternativa para melhorias nos limites detecção desse elemento. O Sc que possui elevada probabilidade de decaimento em cascata, sendo que as medidas por CINAA possuem a capacidade de diminuição das estruturas espectrais na faixa de energia utilizada para a determinação desse elemento. O Hf também pode ser determinado por medidas em coincidência em virtude da boa intensidade da cascata apresentada na Tabela 15. A Ag possui duas transições gama em cascata 937-884 keV e 884-675 keV que podem ser usadas em medidas de CINAA devido a alta probabilidade.

Embora as probabilidades de emissão em cascata seja um parâmetro válido para a verificação da possibilidade de se realizar a medição de um radioisótopo por CINAA, também devem ser considerados outros parâmetros como a seção de choque para captura de nêutrons térmicos, integral de ressonância e abundância isotópica. Isto pode ser verificado nas equações (2.14) e (2.15), pois a atividade induzida dos radioisótopos também são proporcionais a esses parâmetros nucleares. Tendo em vista esse fato foi elaborado nesse estudo o parâmetro alfa (α) que é apresentado na seguinte equação (4.1). Devido ao fato do parâmetro alfa considerar as outras grandezas nucleares envolvidas na ativação de um radioisótopo e ele á mais consiste na análise de possibilidade de aplicação de um radioisópoto em medidas por CINAA.

$$\alpha = I_{\gamma} \cdot \theta_x \cdot \left(\sigma_{th}^x + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep}/\phi_{th} \right) \quad (4.1)$$

Todos os dados presentes no parâmetro alfa são nucleares, com exceção do parâmetro ϕ_{ep}/ϕ_{th} que é a razão entre fluxos de nêutrons epitérmicos e térmicos, que é característico de cada instalação nuclear. O parâmetro alfa foi calculado neste trabalho utilizando um valor de ϕ_{ep}/ϕ_{th} de 0,12, que é um valor típico para a posição 14b prateleira 3. Os resultados obtidos para esse parâmetro são apresentados na Figura 29.

Verifica-se pela análise do gráfico apresentado na Figura 29 que os valores desse parâmetro sofre variação na ordem de 10^{-7} entre radioisótopos, fato esse que explica a dificuldade de se determinar alguns elementos em medições por CINAA.

4.2 Resultados obtidos no LAFN

Para as medidas no LAFN foram selecionados padrões sintéticos e materiais de referência com elementos que apresentam características favoráveis para determinação CINAA, considerando principalmente suas meias vidas e probabilidade de decaimento $\gamma\gamma$ em cascata, conforme já descrito na seção 4.1. Dentre os elementos escolhidos para verificar a possibilidade de determinação via CINAA estão:

Figura 29 – Variação do parâmetro alfa para os elementos desse estudo.

Fonte: autor da tese.

- Sc: presente nos padrões sintéticos L3, R3 e nos materiais de referência TMO11 e SRM 2976;
- Cs: presente no padrão sintético L3 e nos materiais de referência TMO11 e SRM 2976;
- La: presente nos padrões sintéticos L3 e R3 no material de referência TMO11;
- Co: presente no padrão sintético L3 e no material de referência SRM 2976;
- Cd: presente no padrão sintético L3 e nos materiais de referência TMO11 e SRM 2976;
- As: presente no padrão sintético S3 e materiais de referência TMO11 e SRM 2976;
- Se: presente no padrão sintético S3 e nos materiais de referência TMO11 e SRM 2976;
- Sb: presente no material de referência S3;
- Sm, Tb e La: presente no padrão sintético R3;

Verifica-se pela análise das tabelas apresentadas na secção 4.1 que os valores de probabilidade de emissão $\gamma\gamma$ em cascata variam bastante entre os elementos, portanto foram

realizadas medidas preliminares no LAFN com o objetivo principal de verificar, empiricamente, quais elementos podem ser detectados pela espectroscopia $\gamma\gamma$ em coincidência (CI-NAA) considerando essas probabilidades de emissão. Um outro objetivo nessas medidas foi a familiarização da lógica utilizada em medidas em coincidência, uma vez que a marcação em tempo dos eventos e a seleção de eventos coincidentes é feita analogicamente no LAFN, o que permitiu um estudo detalhado de cada sinal em cada módulo.

Conforme mencionado na seção 3.1.1.2, os resultados foram coletados com as amostras posicionadas à uma distância de 8,5 e 4,5 cm dos detectores. Os arquivos foram adquiridos no modo *fila* e foi desenvolvido um conversor (utilizando a plataforma MATLAB) para viabilizar a análise como uso do software BIDIM. Os resultados para as medições dos elementos selecionados para as duas diferentes geometrias são apresentados e discutidos nas subseções a seguir.

4.2.1 Medidas realizadas com distância fonte-detector de 8,5 cm

Nessa subseção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as medidas realizadas com uma distância de 8,5 cm entre a fonte e as faces dos detectores. Os resultados serão subdivididos em função dos padrões irradiados.

4.2.1.1 Padrão Sintético R3 (Eu, Lu, La, Nd, Sc, Sm, Tb, Yb)

A Figura 30 mostra o espectro bidimensional, para fins de ilustração, gerado pelo padrão sintético R3, utilizando-se o software BIDIM.

Para esse padrão sintético foi possível visualizar apenas as coincidências do elemento ^{46}Sc , que podem ser vistas na Figura 31 a e b. Os elementos Sm e La não foram observados.

A área do pico bidimensional encontrada por meio do ajuste no BIDIM para o fotopico do gráfico da Figura 31 a) foi de 160 ± 18 e para o do gráfico da Figura 31 b) foi de 157 ± 18 . O tempo total de contagem para essa medida foi de 13 horas e 45 minutos o que implica em uma taxa de contagem de 0,003232 contagens por segundo (cps) no primeiro caso e 0,003172 cps, para o segundo. Esse baixo valor pode ser atribuído à geometria de aquisição, pois a distância entre fonte e detectores diminui a eficiência de detecção.

Conforme mencionado anteriormente, não foi possível detectar os elementos La e Sm. Esse fato pode também ser atribuído à elevada distância entre fonte e detector que diminui sensivelmente a eficiência de aquisição e ao menor valor de probabilidade da emissão $\gamma\gamma$ em cascata para os elementos La e Sm com relação ao Sc.

Figura 30 – Espectro bidimensional gerado com o software BIDIM para o padrão sintético R3.

Fonte: autor da tese.

Figura 31 – - Espectro bidimensional gerado pelo software BIDIM para as energias de 889-1120 keV do padrão sintético R3 **a)**; espectro para as energias de 1120-889 keV **b)**.

Fonte: autor da tese.

4.2.1.2 Padrão sintético S3 (As, Cr, Cu, Mo, Sb e Se)

O espectro bidimensional gerado pelo software BIDIM é apresentado no gráfico da Figura 32.

Figura 32 – Espectro bidimensional do padrão sintético S3 gerado pelo software BIDIM.

Fonte: autor da tese.

Os dados desse padrão sintético foram adquiridos por um período de 13 horas e 53 minutos e foi possível detectar apenas o Se, conforme mostrado nos gráficos dimensionais da Figura 33 a e b.

As áreas dos fotopicos apresentados Figura 33 a e b são de 324 ± 26 e 268 ± 24 . Novamente a distância entre os detectores prejudicou o registro de um maior número de eventos, apontando para a necessidade de realização de medidas com a menor distância possível entre detector e fonte.

Não foi possível detectar os elementos Sb e As nesse padrão sintético. Lembrando que a Tabela 29 mostra que o parâmetro alfa do Sb é cerca de 2 vezes maior que o do Se, No entanto, não foi possível de se detectar a presença do Sb, em virtude da massa de Sb ser aproximadamente 10 vezes menor que a do Se nesse padrão sintético. Também não foi possível verificar o As, que possui parâmetro alfa menor que o do Sb (aproximadamente uma ordem de grandeza menor) e massa no padrão sintético 3 vezes menor.

Figura 33 – Espectro bidimensional gerado pelo software BIDIM para as energias de 264-136 keV do padrão sintético S3 **a)**; espectro para as energias de 136 e 264 keV **b).**

Fonte: autor da tese.

4.2.1.3 Considerações sobre as medidas realizadas a 8,5 cm

A distância de 8,5 cm entre fontes e detector foi inicialmente adotada para que pudessem ser utilizados os supressores *Compton*. Foram realizadas um total de 60 diferentes aquisições entre medições dos padrões sintéticos e dos materiais de referência. No entanto, como já dito, não foi possível detectar todos os elementos presentes nos padrões sintéticos, ao passo que nos materiais de referência não foi possível encontrar nenhum dos elementos alvo desse estudo, em nenhuma das medidas. Isso em virtude, principalmente:

1. Distância entre fonte e detector que diminui a eficiência de detecção (que cai com $1/r^2$;
2. Problemas encontrados em cabos durante a aquisição prejudicaram a qualidade das medidas: é importante ressaltar que em espectroscopia $\gamma\gamma$ em coincidência utilizando instrumentação analógica são utilizados diversos cabos e módulos que podem interferir diretamente nas medidas durante a aquisição, e devido ao grande número de módulos e cabos fica mais complexa a tarefa de se achar os problemas durante as medidas. Durante a aquisição de dados foram encontrados diversos problemas em cabos e também nos supressores Compton, e somente após o desacoplamento desse equipamento é que os problemas de interferência foram solucionados.

4.2.2 Medidas realizadas à uma distância de 4,5 cm.

Depois de encontrados e solucionados todos problemas, foram realizadas medidas com uma distância menor entre fontes detectores (4,5 cm), cujos resultados serão apresentados a seguir.

4.2.2.1 Padrão sintético L3 (Cd, Co, Cs, K, La e Sc)

Não foi possível verificar a presença de nenhum elemento nesse padrão sintético quando as medidas foram realizadas à uma distância de 8,5 cm, no entanto, as medidas realizadas à 4,5 cm de distância possibilitaram, a determinação da presença dos elementos Sc, Cs e Co. O espectro bidimensional desse padrão sintético é apresentado na imagem da Figura 34.

Figura 34 – Espectro bidimensional do padrão sintético L3 gerado pelo software BIDIM.

Fonte: autor da tese.

A Figura 35 apresenta os espectros bidimensionais obtidos para o elemento Sc utilizando programa BIDIM, as áreas encontradas para os fotopicos bidimensionais desse padrão sintético foram de 377 ± 29 para a Figura 35 a e 415 ± 29 , para a Figura 35 b.

Os espectros bidimensionais referentes ao Co são apresentados na Figura 36, as áreas determinadas para os fotopicos bidimensionais foram de 15 ± 4 para a Figura 36 a e (30 ± 8) para a Figura 36 b, que podem ser considerados iguais considerando a incerteza de 2σ .

Os fotopicos bidimensionais ajustados para o elemento Cs são apresentados na Figura 37 a e b. As áreas encontradas foram de 280 ± 24 para a Figura 37 a e de 269 ± 24 para a Figura 37 b.

Figura 35 – Espectros bidimensionais para o ^{46}Sc no padrão sintético L3.

Fonte: autor da tese.

Figura 36 – Espectros bidimensionais para o ^{60}Co no padrão sintético L3.

Fonte: autor da tese.

Para esse padrão sintético não detectado o La, que embora possua massas equivalentes à dos outros elementos apresenta parâmetro alfa com uma ordem de grandeza menor do que os demais.

Figura 37 – Espectros bidimensionais para o ^{134}Cs no padrão sintético L3.

Fonte: autor da tese.

4.2.2.2 Padrão sintético S3 (As, Cr, Cu, Mo, Sb e Se)

Foi possível determinar a presença de Se e Sb para as medidas realizadas a uma distância de 4,5 cm. Os espectros de coincidência para o Se e para o Sb são apresentados na Figura 38 e na Figura 39, respectivamente.

Figura 38 – Espectros bidimensionais para o ^{75}Se no padrão sintético S3.

Fonte: autor da tese.

As áreas obtidas para as coincidências do ^{75}Se apresentadas foram 3268 ± 82 e 4260 ± 94 , respectivamente. O tempo de aquisição de dados foi de 23 horas e 46 minu-

Figura 39 – Espectros bidimensionais para o ^{124}Sb no padrão sintético S3.

Fonte: autor da tese.

tos e a área total determinada para o Se, na medida realizada à 4,5 cm, foi cerca de 10 vezes maior quando comparada com a medida realizada a uma distância de 8,5 cm. As taxas de contagens obtidas para as medidas realizadas a uma distância de 8,5 cm para o elemento Se foram de 0,00648 e 0,00535, ao passo que para as medidas realizadas a uma distância de 4,5 cm foram de 0,0381 e 0,0497 confirmando que as medidas em coincidência devem ser realizadas com a menor distância possível entre fonte e detectores.

As áreas obtidas para os as coincidências do ^{124}Sb apresentadas na Figura 39 a e b foram de 61 ± 11 e 51 ± 10 . Verifica-se um menor número de eventos registrados para o caso do ^{124}Sb quando comparado com o ^{75}Se em virtude da menor concentração de Sb presente nesse material de referência, e também devido à menor probabilidade de emissão $\gamma\gamma$ em cascata de 602-722 keV (apresentada na Tabela 15).

Para o ^{124}Sb também foi possível detectar a o decaimento em cascata de 602-645 keV com áreas de 47 ± 10 e 53 ± 11 .

A massa de As presente nesse padrão sintético é cerca 2,5 vezes maior que a massa de Sb, no entanto seu parâmetro alfa é 3,3 maior do que o do As, fato esse que impossibilitou a medida do As.

4.2.2.3 Padrão sintético R3 (Eu, La, Lu, Nd, Sc, Sm, Tb e Yb)

Os dados para esse padrão sintético foram obtidos com 15 dias de decaimento. Nesse padrão estão presentes os elementos La, Sm, Eu, Tb e Sc que podem ser determinados

pela CINAA, no entanto foi possível determinar apenas a presença do Sc. Não foi possível determinar presença do Sm em virtude da meia vida do ^{153}Sm (radioisótopo utilizado nas análises) ser de 46,7 horas e da intensidade do decaimento $\gamma\gamma$ desse radioisótopo ser baixa (1,44 %). O As também não pôde ser determinado nessa medição em função da sua meia vida (26 horas). Os espectros obtidos para o ^{46}Sc são apresentados na Figura 40.

Figura 40 – Espectros bidimensionais para o ^{46}Sc no padrão sintético R3.

Fonte: autor da tese.

Para esse padrão sintético foram obtidas as áreas de 541 ± 34 e 516 ± 33 para a Figura 40 a e Figura 40 b, respectivamente. O tempo de coleta de dados para esse padrão sintético foi de 11 horas e 37 minutos o que implica em uma taxa de contagem de $0,012936 \pm 0,000813$ cps e $0,012339 \pm 0,000789$ cps. Esses resultados quando comparados com as taxas de contagens obtidas nas medidas realizadas a uma distância de 8,5 cm que foram $0,001998 \pm 0,000225$ e $0,001960 \pm 0,000225$.

Os elementos Sc e La não foram detectados em virtude da concentração muito menor desses elementos nesse padrão sintético (cerca de 200 vezes menor).

4.2.2.4 Material de referência SRM2976

Nas medidas realizadas a uma distância de 8,5 cm não foi possível determinar a presença de nenhum dos elementos alvo desse estudo, principalmente em virtude da geometria de aquisição. Quando as medidas foram realizadas com uma distância de 4,5 cm foi possível realizar a medição do Se cujo espectro é apresentado na Figura 41.

Verifica-se que para as medições do Se, que possui transições gama na região de baixa

Figura 41 – Espectros bidimensionais para o ^{75}Se no padrão sintético SRM2976.

Fonte: autor da tese.

energia, o espectro apresenta maior contribuição devido ao contínuo do espectro (gerado principalmente por espalhamento Compton e *bremssstrahlung*) do que nas medições realizadas nos padrões sintéticos (ver Figura 33 e Figura 38). A contribuição do contínuo no espectro do MRC SRM2976 pode ser verificada no gráfico bidimensional mostrado na Figura 42.

Figura 42 – Espectro bidimensional do material de referência SRM2976 gerado pelo software BIDIM.

Fonte: autor da tese.

O tempo de aquisição para esse material de referência foi de 19 horas e 10 minutos e as áreas obtidas foram de 89 ± 14 e 112 ± 16 para a Figura 41 a e Figura 41 b, respectivamente.

4.2.2.5 Material de referência TMO11.

Foi observada a presença dos elementos Sc e Se para as medidas realizadas à uma distância de 4,5 cm. Vale lembrar que com este MRC, para as medidas realizadas com a distância de 8,5 cm, não foi possível identificar a presença de nenhum elemento pelas medidas em coincidência.

A Figura 43 e a Figura 44 mostram os espectros bidimensionais dos elementos ^{75}Se e ^{46}Sc determinados no material de referência TMO11.

Figura 43 – Espectros bidimensionais para o ^{75}Se no padrão sintético TMO11.

Fonte: autor da tese.

Os valores das áreas encontradas para o ^{75}Se (Figura 43 a e Figura 43 b) foram de 114 ± 16 e 196 ± 20 , respectivamente. Para o ^{46}Sc foram de 143 ± 18 e 162 ± 20 para a Figura 44 a e Figura 44 b, respectivamente. O tempo de aquisição de dados para essa amostra foi de 11 horas e 34 minutos, resultando em uma baixa estatística de contagens para ambos os elementos determinados, indicando a necessidade de, além da aproximação dos detectores, realizar a coleta de dados com maior tempo de aquisição.

Conclusões sobre as medidas no LAFN

Figura 44 – Espectros bidimensionais para o ^{46}Sc no padrão sintético TMO11.

Fonte: autor da tese.

O sistema utilizado na coleta de dados no LAFN era constituído de eletrônica analógica baseada no padrão NIM e CAMAC, onde todos os atrasos e acoplamento dos sinais para que a parte lenta (informação de energia) e parte rápida (informação de tempo) do circuito fossem registrados de forma correta foi feita por módulos específicos. Para esse tipo de aquisição é utilizada uma grande quantidade de cabos, que podem apresentar defeitos.

O supressor Compton apresentou defeitos e prejudicou os resultados de algumas medidas e também ocorreram ruídos em cabos usados na aquisição, prejudicando também alguns resultados. Os problemas citados acima corroboraram com o objetivo deste estudo que é desenvolver um sistema multiparamétrico de aquisição $\gamma\gamma$ digital, pois nesse tipo de sistema o sinal extraído dos detectores alimenta diretamente a placa digitalizadora, minimizando problemas relacionados à cabos e ruídos.

Não foi possível realizar a determinação de nenhum elemento nos materiais de referência quando as medidas foram realizadas à uma distância de 8,5 cm entre fonte e detector; já nas medidas realizadas à uma distância de 4,5 cm, foi possível realizar a determinação de alguns elementos nos mesmos materiais de referência. O mesmo fato ocorreu para alguns padrões sintéticos, indicando a necessidade de se realizar medidas com a menor distância possível entre fonte e detector, mantendo um compromisso entre tempo morto de aquisição e distância.

O software BIDIM se mostrou uma ferramenta analítica favorável para a aplicação em CINAA devido à capacidade de se realizar de determinação de áreas para eventos com

baixa estatística.

4.3 Resultados obtidos na Universidade do Texas em Austin

Na Universidade de Texas foram realizadas irradiações térmicas, epitérmicas e também foram medidas amostras de meia vida longa irradiadas por um fluxo de nêutrons misto (denominada *long lived*) para amostras de origens biológica, geológica e ambiental. Foram realizados estudos sobre os melhoramentos nos limites de detecção que a CINAA pode trazer para a INAA. Nesse estudo também foi possível realizar a determinação da concentração de alguns elementos nos materiais irradiados. Como descrito na seção 3.1.3, neste laboratório foram efetuadas tanto medidas de coincidência $\gamma\gamma$ como de espectroscopia gama simples, para comparação.

A análise dos dados obtidos na Universidade do Texas foi realizada utilizando as projeções dos eventos em coincidência, metodologia diferente da empregada nos estudos no LAFN, onde foram utilizados os espectros bidimensionais. A análise realizada na universidade do Texas permite também fatiar em energia um espectro de projeção total para verificar quais são os eventos em coincidência com uma restrita faixa de energia, diminuindo ainda mais o contínuo do espectro.

Os estudos desenvolvidos na Universidade do Texas foram direcionados para verificar melhorias em limites de detecção que as medidas em CINAA podem proporcionar. Em virtude desse foco não foram preparados padrões sintéticos para realizar a determinação de concentração de elementos nos MRCs irradiados. No entanto, em diversos casos foi possível determinar a concentração de alguns elementos usando-se um dos MRCs como padrão e, a partir das concentrações certificadas para este, calcular as concentrações para os demais materiais irradiados conjuntamente².

A discussão individual de cada material analisado na Universidade do Texas em Austin é apresentada no capítulo 6, pois nesse capítulo serão apresentadas e discutidas as principais informações obtidas nesse instituto.

4.3.1 Estudo qualitativo das vantagens da CINAA

Nessa subseção serão apresentadas algumas vantagens da CINAA para amostras de origem biológica e geológicas tendo em vista as comparações entre os espectros obtidos pela INAA convencional, CINAA com a projeção total de todos os eventos e também os espectros

² cálculo foi feito apenas a título de ilustração, uma vez que as incertezas envolvidas podem ser muito altas e o experimento não foi projetado para essa finalidade.

de CINAA janelados em energia. Na Figura 45 são apresentados os espectros obtidos para o material de referência DOLT5 (Liver Dogfish, NRCC).

Figura 45 – Espectros obtidos para o MRC Dolt5 irradiado no fluxo misto; **a** espectroscopia unidimensional; **b** Espectro de projeção total para a medida em coincidência; **c** janela em 136 keV; **d** janela em 264 keV.

Fonte: autor da tese.

O material de referência DOLT5 apresenta altos teores de P, Na e K, sendo 11500 , 9900 ± 1600 e $14400 \pm 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente, que implicam em elevados valores de contínuo do espectro na região de baixa energia. As medidas em coincidência mostraram-se eficiente na diminuição desse contínuo do espectro conforme pode ser verificado comparando os gráficos apresentados na Figura 45 a e na Figura 45 b. A diminuição no contínuo do espectro decorre da diminuição do número de eventos registrados oriundos de efeito Compton e bremsstrahlung, em face de apenas serem registrados eventos que chegam em ambos os detectores em uma determinada janela de tempo pré determinada (que no caso das aquisições realizadas na Universidade do Texas foi de 1 milissegundo) para as medidas em coincidência. Pode-se verificar também uma diminuição no número total de eventos registrados para na comparação dos gráficos da Figura 45 a e b, apontando para a necessidade de se realizar

medidas com longo tempo de contagem para aumentar a estatística de contagens e consequentemente melhorar o erro relativo das medidas.

Para esse material de referência (DOLT5) foi possível realizar as “*fatias*” em energia par os picos de 136 e 264 keV do ^{75}Se e como pode ser verificado na Figura 45 **c** e **d** o contínuo do espectro diminuiu consideravelmente, possibilitando medidas de ^{75}Se com menores limites de detecção. Esse comportamento foi verificado para os demais materiais de referência de origem biológica irradiados.

Figura 46 – Espectros obtidos para o SRM 2709 (San Joaquin Soil) irradiado no fluxo misto; **a** espectroscopia unidimensional; **b** medida em coincidência com janela aberta; **c** janela em 136 keV; **d** janela em 264 keV.

Fonte: autor da tese.

As amostras de origem geológicas irradiadas pelas metodologias mista não apresentaram forte diminuição no contínuo do espectro na região de baixa energia em virtude da menor concentração dos elementos P, Na e K. No entanto, é evidente a mudança na estrutura espectral na projeção total das medidas em coincidência (Figura 46 **b**) quando comparado com o espectro obtido pela INAA (Figura 46 **a**). Esse comportamento foi verificado em todos os materiais de referência de origem geológica.

Ainda para esse material de referência foi possível realizar as fatias em energia para o 136 e 264 keV do ^{75}Se , e os gráficos são apresentados na Figura 46 c e Figura 46 d. De maneira geral, em todas as medidas realizadas para as irradiações do tipo mista foi verificado que a CINAA proporciona diminuição no contínuo do espectro principalmente na região de baixa energia, conforme pode ser verificado nas Figura 45 b) e 46 b), e também para as aquisições com maior tempo de duração, foi possível realizar as fatias em energias para alguns elementos.

Para as amostras irradiadas por um fluxo de nêutrons mistos o tempo de irradiação foi de 8 horas, e nesses casos foi possível realizar a determinação da concentração de alguns elementos nas amostras de origem geológica, ambiental e biológica (utilizando o MRC San Joaquin Soil como padrão). As concentrações foram determinadas por INAA, CINAA (utilizando a projeção total) e também com os valores realizando as fatias no espectro e que serão apresentados posteriormente.

Em nenhuma das análises das amostras irradiadas por nêutrons térmicos e epitérmicos foi possível detectar a presença de elementos nas medidas por CINAA. Para essas irradiações foi possível verificar apenas a presença de alguns elementos apenas nas medidas de INAA convencional.

4.3.2 Estudos relacionados aos limites de detecção

Foi realizado um estudo comparativo entre os limites de detecção obtidos pela INAA convencional (apresentada como single nos gráficos) e CINAA utilizando os valores obtidos de projeção total, ou seja, sem realizar as fatias em energia. A Figura 47 apresenta os limites de detecção determinados para os materiais de referência DOLT5 (Liver Dogfish), SRM1573 (Tomato Leaves) [69] e SRM2709 (San Joaquin Soil) para os materiais irradiados por 8 horas.

Verificou-se sensível melhora nos limites de detecção para os três materiais analisados. Sendo que para o DOLT5 e SRM1573 (origem biológica e ambiental, respectivamente) é evidente a diminuição nos limites de detecção principalmente na região de baixa energia, região que é mais afetada pela bremsstrahlung e Compton, ao passo que para o MRC SRM2709 (origem geológica) a diminuição nos limites de detecção foi mais linear em virtude do espectro na região de baixa energia ser mais limpo, conforme pode ser verificado nas Figuras 46 a e b.

Para o material de referência DOLT5, onde foi feita uma comparação entre a razão área líquida e área bruta para os fotopicos de 136 e 264 keV obtidos por INAA, CINAA (projeção total) e os valores obtidos realizando as “fatias” em energia a Figura 48 apresenta esses valores.

A Figura 48 mostra que quando são realizadas as “fatias” no espectro para as transições

Figura 47 – Comparação entre limites de detecção obtidos pela INAA e CINAA (projeção total): **a** MRC Dolt5 (liver dogfish); **b** MRC SRM1573 (tomato leaves); **c** SRM2709 (San Joaquin Soil).

Fonte: autor da tese.

Figura 48 – Razão entre área líquida e área bruta para o MRC Dolt5 utilizando as transições gama do ^{75}Se .

Fonte: autor da tese.

de 136 e 264 keV, que são críticas por estarem na região de baixa energia, quase não há o contínuo do espectro sob os fotopicos, dado que a razão entre área líquida e área bruta fica muito próxima de 1. A Figura 49 mostra esses fotopicos fatiados.

Figura 49 – Espectros fatiados do MRC Dolt5: a) fatia em 136 keV; b) fatia em 264 keV do ^{75}Se .

Fonte: autor da tese.

4.3.3 Determinação de concentração nos materiais de referência Tort1 (Lobster hepatopancreas) e SRM2704 (Buffalo river sediment).

Os estudos na Universidade do Texas foram voltados para verificação de melhorias em limites de detecção para as medidas realizadas por CINAA. No entanto, foi possível realizar a determinação da concentração dos elementos Se e Sc nos materiais de referência SRM2704 (origem geológica) e Tort1 (origem biológica) (NRCC, 1983) utilizando o material de referência SRM2709 como padrão. Esses três materiais de referência foram irradiados dentro de um mesmo dispositivo de irradiação por um período de 8 horas, e por isso o método comparativo pôde ser empregado na determinação de concentração desses MRCs. As Tabelas 16 e 17 apresentam as concentrações dos materiais de referência TORT1 e SRM2704, respectivamente.

Tabela 16 – Concentração de Se obtida por diferentes metodologias para o MRC Tort1 irradiado por um fluxo de nêutrons mistos.

Metodologia	Janela Energia (keV)	Energia usada (keV)	Concentração ($mg \cdot kg^{-1}$)	Incerteza ($mg \cdot kg^{-1}$)
CINAA	136	264	6,66	1,48
CINAA	264	136	7,22	1,60
INAA		136	7,05	1,53
INAA		264	6,94	1,51
Valor certificado	-	-	6,88	0,47

Tabela 17 – Concentração de Se e Sc obtidas por diferentes metodologias para o MRC SRM2704 irradiado por um fluxo de nêutrons mistos.

Elemento	Metodolo- gia	Energia (keV)	Janela (keV)	Concen- tração ($mg \cdot kg^{-1}$)	Incerteza ($mg \cdot kg^{-1}$)
Se	CINAA	264	136	1,2	0,4
	CINAA	136	264	1,3	0,4
	INAA	264	-	1,5	0,2
	INAA	136	-	2,3	0,1
	Certificado	-	-	1,12	0,05
Sc	CINAA	1120	889	11,2	0,3
	CINAA	889	1120	11,3	0,3
	INAA	1120	-	3260	231
	INAA	889	-	2238	100
	Certificado	-	-	12	-

Para avaliar a exatidão dos resultados obtidos com os valores do certificado foram calculados os valores de E_n -score [52] para esses elementos utilizando a equação 4.2.

$$E_n = \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}} \quad (4.2)$$

Sendo x_{lab} e x_{ref} são os valores de concentração determinados experimentalmente e o valor do certificado, respectivamente; e u_{lab} e u_{ref} são as incertezas obtidas experimentalmente e a incerteza fornecida no certificado, respectivamente. Os valores de E_n -score entre -1 e 1 são considerados como sendo satisfatórios [52]. O gráfico apresentado na Figura 50 mostram que os valores de E_n -score obtidos para o elemento Se no material de referência Tort1 foram satisfatórios para as metodologias empregadas.

Os valores de E_n -score obtidos para o Se no material de referência SRM2704 são apresentados na Figura 51.

Figura 50 – Valores de E_n -score para o elemento Se no material de referência TORT1

Fonte: autor da tese.

Verifica-se que os valores obtidos para o Se pela metodologia de CINAA foram menores do que 1, resultado considerado como sendo satisfatório. No entanto, os resultados obtidos por INAA foram de 2,14 pelo fotopico de 136 keV e de 9,9 usando o fotopico de 264 keV (valores não apresentados no gráfico), dessa forma conclui-se que os resultados obtidos por CINAA foram mais exatos do que os obtidos por INAA. Para o caso do Sc, não foi possível realizar o cálculo de E_n -score, pois o certificado não apresenta a incerteza para esse elemento. No entanto os resultados apresentados na Tabela 16 apontam para a eficiência na determinação desse elemento por CINAA.

Os resultados obtidos para os diferentes materiais irradiados e analisados na Universidade do Texas apontam para a o possível uso de medições de CINAA em amostras reais.

Figura 51 – Valores de E_n -score para o elemento Se no material de referência SRM2704.

Fonte: autor da tese.

4.3.4 Considerações sobre as medidas realizadas no Texas

Os valores de tempo morto das medições realizadas na Universidade do Texas ficaram entre 20 e 50%, ou seja, valores muito elevados. Não foi possível diminuir o tempo morto, pois o sistema de aquisição é fixo (aproximadamente 1 cm), fato esse prejudicial para medições de amostras com altas atividades. Esse fato corrobora que um bom sistema para esse tipo de medições deve ser flexível em relação à geometria de aquisição de dados, tendo em vista uma boa relação entre tempo morto e distância fonte-detector, pois conforme discutido anteriormente, existem casos onde a probabilidade de emissão $\gamma\gamma$ em coincidência é menor do que a probabilidade de emissão individual.

Verificou-se também que quando foi possível realizar as janelas em energia a CINAA, na maioria das vezes, forneceu melhores resultados do que aqueles obtidos pela INAA.

4.4 Resultados obtidos no NIST

No NIST foi realizado um estudo comparativo para verificar as diferenças espectrais para aquisições de dados realizadas por 3 modos diferentes:

1. Espectroscopia unidimensional convencional utilizando os dados do detector Linda;
2. Soma das coincidências registradas por 4 detectores;
3. Soma dos espectros unidimensionais utilizando dois detectores.

Os espectros obtidos para essas medições são apresentados na Figura 52.

Figura 52 – Espectro obtido para uma amostra de origem biológica utilizando dois detectores.

Fonte: autor da tese.

Na Figura 52 são mostradas diferenças nos espectros da espectroscopia convencional e da espectroscopia em coincidência. Conforme já ressaltado na seção 4.3, algumas estruturas espectrais desaparecem nas medições em coincidência, e também nota-se uma menor estatística de eventos registrados no espectro de coincidências apresentados nessa Figura. Vale ressaltar que as transições gama de 136 e 264 keV do ^{75}Se e as transições gama de 1173

e 1332 keV do ^{60}Co , aparecem com mais evidência no espectro referente às medições em coincidência na Figura 52.

Foi realizado um estudo sobre a eficiência de detecção utilizando uma fonte padrão calibrada de ^{152}Eu comparando-se os resultados obtidos pela espectroscopia convencional (*single*) e a soma das coincidências obtidas pelos 4 detectores. A distância entre fonte e detectores foi de aproximadamente 50 mm para o arranjo com 4 detectores e de 5 mm para o arranjo com 2 detectores. Os resultados obtidos usando dois detectores são apresentados na Figura 53 a, enquanto na Figura 53 b são apresentados os resultados com 4 detectores.

Figura 53 – (a) valores de eficiência utilizando dois detectores; (b) valores de eficiência utilizando 4 detectores.

Fonte: autor da tese.

Os resultados mostram que a eficiência chega a aproximadamente 10% para a soma dos espectros unidimensionais na região entre 100 e 300 keV; no entanto, não foram verificadas melhoras substanciais quando utilizado o sistema com 4 detectores em virtude da maior distância entre fonte e detector. Esse resultado é importante, pois em medições de amostras com alta atividade o arranjo com 4 detectores (onde a amostra é posicionada a maior distância) pode diminuir o tempo morto de aquisição sem comprometer o número de eventos registrados.

No início das medições, o software *qpx* (vide subseção 3.2.2) apresentou problemas de instabilidade relacionados com os ganhos dos detectores e travamento do software durante as aquisições; estes foram contornados durante as medições, e após alguns ajustes o software se mostrou estável em relação a esse parâmetro. No entanto, houveram problemas na conversão de alguns dos arquivos usando esse software, fato que impossibilitou a análise de todos os materiais irradiados.

Mesmo com os problemas na conversão de alguns arquivos foi possível realizar a determinação da concentração de alguns elementos presentes nos materiais de referência

– as determinações foram feitas pelos métodos de INAA e CINAA, usando o método de projeção total. Nas Tabelas 18, 19 e 20 são apresentadas as concentrações determinadas nesses materiais de referência, para os elementos Ag, Co, Cs e Se.

Tabela 18 – Concentração dos elementos detectados no material de referência Fish Tissue em $mg \cdot kg^{-1}$.

Elemento	Energia (keV)	CINAA	INAA	Certificado
Ag	657	$0,014 \pm 0,030$	ND	
Co	1173	$0,133 \pm 0,013$	$0,132 \pm 0,010$	
Cs	796	$45,3 \pm 3,7^*$	$43,5 \pm 2,6^*$	
Se	264	$2,69 \pm 0,18$	$2,64 \pm 0,12$	$2,95 \pm 0,14$

* $\mu g \cdot kg^{-1}$

Tabela 19 – Concentração dos elementos detectados no material de referência mussel tissue em $mg \cdot kg^{-1}$.

Elemento	Energia (keV)	CINAA	INAA	Certificado
Ag	657	$2,18 \pm 0,024$	$2,124 \pm 0,056$	$2,45 \pm 0,41$
Co	1173	$0,781 \pm 0,013$	$0,783 \pm 0,053$	$0,829 \pm 0,077$
Cs	796	$97,1 \pm 3,5^*$	$96,4 \pm 4,4^*$	$0,106 \pm 0,026$
Se	264	$4,274 \pm 0,045$	$4,09 \pm 0,14$	$4,42 \pm 0,45$

* $\mu g \cdot kg^{-1}$

Tabela 20 – Concentração dos elementos detectados no material de referência SRM 1566 em $mg \cdot kg^{-1}$.

Elemento	Energia (keV)	CINAA	INAA	Certificado
Ag	657	$0,620 \pm 0,033$	$0,638 \pm 0,020$	$0,666 \pm 0,009$
Co	1173	$0,357 \pm 0,010$	$0,360 \pm 0,008$	$0,371 \pm 0,009$
Cs	796	$29,8 \pm 6,1^*$	$28,9 \pm 8,1^*$	
Se	264	$1,96 \pm 0,15$	$1,93 \pm 0,07$	$2,06 \pm 0,15$

* $\mu g \cdot kg^{-1}$

A INAA (convencional) foi realizada no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do NIST, onde toda a eletrônica e detectores são devidamente caracterizados. Esse é um laboratório referência dentro do NST que é utilizado para determinar concentrações de elementos presentes em materiais candidatos a material de referência. Portanto pode-se apontar como ponto positivo os resultados compatíveis das medições em CINAA com os resultados obtidos pelo laboratório referência em INAA do NIST.

Para o material de referência Fish tissue foi determinada a concentração de alguns elementos que não estão presentes no certificado.

Os resultados de concentrações determinadas pelas duas metodologias - INAA e CINAA - foram concordantes entre si e ficaram próximos aos valores fornecidos pelo certificado, indicando a viabilidade de utilização da técnica de CINAA.

Os estudos sobre a eficiência de detecção para 2 e 4 detectores, assim como os resultados das concentrações obtidos pelas duas metodologias (CINAA e INAA) foram publicados no *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* com o título de "On neutron activation analysis with $\gamma\gamma$ coincidence spectrometry" [47].

4.5 Resultados obtidos no LFNA-IPEN

Nessa subseção são apresentados e discutidos os procedimentos e os resultados obtidos na implementação do sistema versátil de aquisição de dados desenvolvido no LFNA localizado no IPEN, ou seja, um sistema que permite a aquisição de dados simultânea em modo unidimensional para a aplicação em INAA e em coincidência para aplicação em CINAA. Essa etapa consistiu em:

1. Estudar métodos de correção de tempo morto e empilhamento para garantir a reprodutibilidade e exatidão dos resultados para amostras com diferentes atividades;
2. Verificar a eficiência dos softwares desenvolvidos para manipular os dados, permitindo sua aplicação em INAA e CINAA;
3. Determinar as concentrações de elementos em materiais de referência certificados por medições em INAA e CINAA.

4.5.1 Correção para perdas de contagens

Em espectroscopia gama, a probabilidade de ocorrer empilhamento é proporcional ao tempo morto do sistema, e normalmente não são aplicadas correções para valores de tempo morto na ordem 4 - 5% - a única correção para tempo morto é a divisão das contagens pelo tempo vivo da medida, e não pelo tempo total. Mascarenhas, Genezini e Zahn [70] mostram que correções para o efeito empilhamento são baixas para medições com tempo morto abaixo de 10%.

Medições em coincidência reduzem drasticamente a eficiência de detecção em virtude da condição de que sejam registrados apenas eventos que cheguem a ambos os detectores

dentro de um intervalo de tempo. No entanto, as medições desse estudo objetivaram realizar espectroscopia em coincidência e espectroscopia unidimensionais a partir da mesma medida, e dessa maneira o tempo morto do sistema não pode ser reduzido (assim como a probabilidade de ocorrência de empilhamento também não o é), e de outro modo, limitaria os dados de coincidência. Este sistema, parte dos dados adquiridos em modo unidimensional, deste modo, dois pontos importantes devem ser destacados:

1. Os tempos mortos envolvidos são aqueles referentes à espectroscopia gama unidimensional;
2. As amostras devem ser medidas o mais próximo possível da face dos detectores, pois a eficiência de detecção de eventos coincidentes é menor do que para espectroscopia unidimensional (o sistema projetado permite aquisição de dados com uma distância máxima de 4,5-cm entre fonte detector).

O digitalizador CAEN v1724 fornece uma estimativa de tempo morto para os eventos que são digitalizados, e também um critério de seleção para rejeição de eventos empilhados. No entanto, o digitalizador não consegue distinguir pulsos empilhados se dois eventos chegarem com uma diferença de tempo menor que o tempo de subida do pulso (*input rise time*) e, nesse caso, a energia do evento registrado será dada pela soma dos dois pulsos individuais, implicando em um erro sistemático nas medições.

Nas primeiras medições realizadas com o digitalizador CAEN foi verificado que este não fornecia resultados consistentes para se determinar as concentrações dos elementos dos MRC, então suspeitou-se que a correção para tempo morto não fosse suficiente para lidar com os problemas de perdas de contagem. Portanto, para garantir a reprodutibilidade e exatidão das medições realizadas, foi utilizada a correção do pulsador proposta por alguns autores [21, 36, 71]. Nesse estudo foram coletados os dados de uma fonte de ^{60}Co com atividade de 2,2 kBq, obtidos em uma aquisição em coincidência, medindo-a sozinha e também na presença de outras fontes radioativas apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 – Fontes radioativas utilizadas no experimento com suas respectivas atividades

Fonte radioativa	Atividade (kBq)
^{60}Co	2,220 (18)
^{137}Cs	21,36 (10)
^{133}Ba	36,5 (4)
^{152}Eu	57,8 (6)

Foram utilizadas as seguintes combinações na coleta de dados:

- ^{60}Co sozinha;
- $^{60}\text{Co} + ^{137}\text{Cs}$;
- $^{60}\text{Co} + ^{133}\text{Ba}$ e posteriormente $^{60}\text{Co} + ^{152}\text{Eu}$;
- $^{60}\text{Co} + ^{152}\text{Eu} + ^{137}\text{Cs}$.

Para realizar as medições, um pulsador Ortec 419 foi acoplado diretamente à entrada de testes dos dois detectores e as alturas dos pulsos foram selecionadas de maneira que um dos pulsos permaneceu na região de 2000 keV e o outro na região de 770 keV (não foi possível selecionar a mesma região uma vez que o ganho intrínseco dos detectores era diferente). Nesse método de correção, a área do pico produzido pelo pulsador é utilizada como um cronômetro preciso, pois idealmente a área total do pulsador deve ser a soma de todos os pulsos emitidos durante o experimento. No entanto, como esses pulsos estão sujeitos às mesmas perdas de contagem, tanto devidas ao tempo morto quanto ao empilhamento, a área total é menor do que a área que deveria ser registrada. Deste modo, nesse tipo de abordagem a taxa de contagem do fotopico de interesse (que é utilizada para determinar a concentração em INAA) é obtida dividindo-se a área total do fotopico pela área do pico referente ao pulsador.

Nesse teste de perdas de contagens, a aquisição dos dados foi realizada pelo modo de coincidência com o *list mode*. Após obter as coincidências foi utilizado o espectro de projeção total para realizar as fatias nas energias do ^{60}Co e também do pulsador (mostrados na Figura 54) e as áreas dos fotopicos de interesse foram obtidas utilizando software *Genie 2000* e o CAX que é uma rotina aplicada para que o software *Genie 2000* calcule, de maneira automática, as áreas de diferentes medições [72].

Para cada medida foi realizada a fatia em energia dos fotopicos de 1173 e 1332 keV do ^{60}Co e do pulsador e os resultados foram analisados de duas formas diferentes:

1. Determinando a taxa de contagem do ^{60}Co utilizando a informação de tempo vivo de aquisição;
2. Determinando as taxas de contagens do ^{60}Co dividindo o número total de contagens das transições gama do ^{60}Co pela área do pulsador.

Os resultados para as taxas de contagens do ^{60}Co utilizando o tempo vivo da placa CAEN são apresentados na Figura 55, mostrando claramente que esse parâmetro não corrige as perdas de contagens para situações com diferentes tempos mortos.

Os resultados apresentados na Figura 55 mostram que a divisão pelo tempo vivo não é suficiente para corrigir as perdas de contagens. Para a configuração utilizando as amostras

Figura 54 – Espectro do ^{60}Co com o pulsador mostrando as regiões de janela em energia.

Fonte: autor da tese.

Figura 55 – Contagens observadas para o ^{60}Co sob diferentes combinações de contagens e utilizando o tempo vivo.

Fonte: autor da tese.

de $^{60}\text{Co} + ^{152}\text{Eu} + ^{137}\text{Cs}$ foi obtido o pior caso de perdas de contagem, atingindo cerca de 60%.

Os resultados obtidos para as taxas de contagens realizando a correção do pulsador

são apresentados na Figura 56. A correção para perdas de contagens utilizando o pulsador foi efetiva mesmo no caso onde a coleta de dados apresentou maior tempo morto ($^{60}\text{Co} + ^{152}\text{Eu} + ^{137}\text{Cs}$), sendo que nesse caso a atividade total a qual o sistema foi exposto era aproximadamente 35 vezes maior do que quando a fonte de ^{60}Co foi medida sozinha. Esse caso extremo demonstra que a taxa real de contagens do ^{60}Co pode ser bem determinada utilizando o método de correção do pulsador, mesmo sob a influência de outra amostra radioativa muito mais intensa.

Figura 56 – Contagens observadas para o ^{60}Co sob diferentes combinações de fontes e utilizando a área do pulsador.

Fonte: autor da tese.

Esses resultados indicam que a correção para perdas de contagem utilizando o método do pulsador é necessária e apropriada para as medições em coincidência $\gamma\gamma$ realizadas com o módulo CAEN v1724.

4.5.2 Coincidências por software ou *off-line*

Um dos objetivos desse estudo é do se realizar medições de espectros em energia unidimensionais (para aplicação em INAA convencional) e em coincidência (para aplicação em CINAA) simultaneamente e, para atingir esse objetivo, foi escolhido o uso da placa digitalizadora CAEN v1724 que permite a aquisição no modo unidimensional com o *list mode* habilitado (conforme discutido na subseção 3.2.3). É importante lembrar que nesse tipo de

aquisição são registradas, para cada detector, as informações de canal (ou seja, energia) e do tempo absoluto de chegada de cada evento. Essa modalidade de aquisição torna possível a realização de espectroscopia gama convencional e em coincidência simultâneas, pois com as informações de chegada de tempo de cada pulso pode-se aplicar um algoritmo de seleção de eventos em coincidência dentro de uma janela de tempo determinada posteriormente à medida (ou *off-line*).

Na Figura 57 **a** é apresentado um espectro de INAA obtido pelo software *MC2Analyzer* com a aquisição realizada no modo unidimensional e com o *list mode* habilitado para o material de referência BCR 668 (Mussel Tissue-IRMM) [73], e a Figura 57 **b** apresenta um espectro de projeção total em coincidência gerado a partir da aquisição em unidimensional (coincidências feitas *off-line*).

Figura 57 – **a)** espectro de no unidimensional obtido pela espectroscopia unidimensional com *list mode* habilitado para o BCR668; **b)** espectro de coincidência com janela aberta (projeção total) gerado a partir dos dados da espectroscopia unidimensional para o MCR BCR668.

Fonte: autor da tese.

As análises dos espectros apresentados mostram qualitativamente a eficácia do algoritmo desenvolvido. No entanto, para testar quantitativamente a capacidade do software *AnalisaCaen* em converter os dados obtidos pela espectroscopia convencional para coincidência, foram realizadas medições de padrões sintéticos e materiais de referência nos modos unidimensional com *list mode* habilitado e modo coincidência (mantendo um mesmo tempo de contagem) a fim de se verificar se as áreas obtidas pelas duas metodologias são as mesmas. Foi utilizada uma janela de tempo de $1\ \mu\text{s}$ para se realizar as coincidências *off line* (mesma janela de tempo para a aquisição realizada no modo coincidência). Após a redução dos dados, foram realizadas as fatias nas energias de 889 keV do ^{46}Sc ; e 1173 keV do ^{60}Co para verificar se as áreas das respectivas transições gama em coincidência são as mesmas. O tempo de coleta de dados para o padrão sintético foi de 5200 s e para o material de referência foi de 7200 s. A Tabela 22 apresenta os valores das áreas obtidas pelas diferentes metodologias.

Tabela 22 – Áreas dos fotopicos determinadas pela espectroscopia em coincidência (*On line*) e espectroscopia no modo unidimensional com *list mode* habilitado *Off line*

Matriz	Código da amostra	Tipo de aquisição	Janela (keV)	Energia medida (keV)	Área	Desvio padrão
Padrão Sintético	L6	<i>Off line</i>	889	1120	1495	39
	L6	<i>On line</i>	889	1120	1522	40
	L6	<i>Off line</i>	1173		128	10
	L6	<i>On line</i>	1173	1332	121	11
Material de referência	668	<i>Off line</i>	889	1120	351	20
	668	<i>On line</i>	889	1120	392	21
	668	<i>Off line</i>	1173	1332	677	26
	668	<i>On line</i>	1173	1332	673	27

Verificou-se que as áreas obtidas utilizando o software BIDIM possuem valores discrepantes. Atribui-se esse fato a duas possibilidades:

1. O programa de conversão possuiu um algoritmo diferente para realizar a busca pelas coincidências que, como já foi explicado na subseção 3.2.6, limita a busca de coincidências a 5 linhas de eventos, implicando na diminuição de eventos;
2. Na determinação das áreas utilizando o software BIDIM o analista tem acesso a diversos parâmetros de ajustes que são selecionados manualmente, levando a alguma inconsistência nos parâmetros de ajustes, que podem implicar em diferenças nas áreas dos fotopicos.

Muito embora as áreas obtidas pelo BIDIM possuam valores discrepantes optou-se nesse trabalho por estudar também os resultados do BIDIM para verificar a eficácia dessa ferramenta na determinação de concentração de elementos por CINAA, que são apresentadas na próxima subseção.

4.5.3 Aplicação das técnicas de INAA e CINAA na análise de Materiais de Referência Certificados (MRCs)

Na subseção anterior foram apresentados resultados referentes à conversão dos dados obtidos pela espectroscopia convencional para coincidência via software, obtendo-se as áreas para espectros de um padrão pipetado e de um material de referência.

Em seguida, para estudar a determinação da concentração em materiais de referência, irradiou-se em triplicata os materiais de referência BCR 668 (Mussel Tissue-IRMM) [73] e BCR 670 (Aquatic Plant-IRMM) [74]. Para atestar a qualidade da transformação dos dados a análise foi realizada por meio de 4 metodologias distintas a saber:

1. BIDIM 1 – concentração determinada a partir dos dados obtidos pelo software BIDIM por meio das medidas em coincidência (utilizando software DPP);
2. BIDIM 2 – concentração determinada utilizando o software BIDIM, medidas realizadas no modo unidimensional e determinação das coincidências *off-line* (utilizando software DPP);
3. Método 1 – concentração determinada a partir da coleta de dados no modo de coincidência utilizando o *AnalisaCaen*;
4. Método 2 - concentração determinada a partir da coleta de dados em modo unidimensional e analisando as coincidências com o software *AnalisaCaen*.

A correção do tempo morto foi feita pelo método do pulsador. As concentrações obtidas para os materiais de referência BCR 668 (Mussel Tissue) e BCR 670 (Aquatic Plant) e estão apresentadas na Tabela 23.

Os valores de concentrações obtidas pelas diferentes metodologias apresentaram resultados concordantes entre si e com os fornecidos pelos certificados, apontando para a eficácia das diferentes metodologias de conversão de dados. A exatidão dos resultados pode ser verificada no gráfico da Figura 58.

Verifica-se que a maior parte dos valores de E_nScore obtidos para os materiais de referência BCR 668 e 670 ficaram dentro do intervalo de valores aceitáveis (entre -3 e 3), com

Tabela 23 – Concentração dos elementos Co, Cs, Sc e Se nos materiais de referência BCR 668 e BCR 670, pelos 4 diferentes métodos de análise.

Elementos	Concentração ($mg \cdot kg^{-1}$)				Valor do Certificado ³
	BIDIM1	BIDIM2	Método 1	Método 2	
Sc	0,0094 ± 0,0012	0,0085 ± 0,0011	0,0101 ± 0,0008	0,0108 ± 0,0013	0,0085 ± 0,013 ¹
Co	0,37 ± 0,05	0,37 ± 0,08	0,37 ± 0,04	0,34 ± 0,04	0,36 – 0,31 ¹
Sc	0,185 ± 0,008	0,178 ± 0,008	0,177 ± 0,007	0,198 ± 0,007	0,191 ± 0,011 ²
Cs	0,165 ± 0,018	0,148 ± 0,016	0,135 ± 0,019	0,173 ± 0,017	0,177 ± 0,010 ²
Se	0,161 ± 0,048	0,137 ± 0,023	0,202 ± 0,021	0,155 ± 0,055	0,149 ± 0,273 ²

¹MRC BCR-668; ²MRC BCR-670; ³incerteza expandida para 2σ .

Figura 58 – Valores de E_nScore dos materiais analisados.

Fonte: autor da tese.

exceção dos valores obtidos para o elemento Se que apresentaram valor de -3,22 utilizando a metodologia BIDIM 2 e -9 utilizando o Método 1. Vale ressaltar que o Se consta no certificado como informação adicional, portanto não há certificação para esse elemento (no certificado do material são apresentados valores obtidos por apenas dois laboratórios).

Os resultados apresentados acima reforçam a possibilidade de se realizar espectroscó-

pia convencional e em coincidência simultaneamente, portanto todos os resultados apresentados a seguir foram feitos por meio de aquisição em modo unidimensional com *list mode* habilitado, e a análise foi feita por três métodos distintos: INAA convencional; CINAA com análise por meio do software BIDIM e CINAA utilizando o AnalisaCAEN. Foram analisados os seguintes materiais de referência:

- NIST SRM 2709 (San Joaquin Soil) [75] – Material de origem geológica onde estão presentes os elementos As, Co, Cs La, Sb, Sc e Se que podem ser determinados por CINAA;
- BE-N (Basalt-CNRC) [76] – material de origem geológica onde estão presentes os elementos Co, Cs La, Sb, Sc e Se;
- GS-N(Granit-CNRC) [77] – material de origem geológica onde estão presentes os elementos As, Co, Cs La, Sb, Sc e Se;
- DORM4 (Fish Protein-NRCC) [78] – material de origem biológica onde estão presentes os elementos As, Co e Se que podem ser determinados por CINAA;
- NIST SRM1566b (Oyster Tissue) [58] – material de origem biológica onde estão presentes os elementos As, Co e Se que podem ser determinados por CINAA.

Para ilustrar a capacidade de diminuição do fundo contínuo na Figura 59 são apresentados os espectros obtidos em modo sinlge INAA e o espectro de projeção total do material de referência DORM4. Esse material apresenta em sua composição química apresenta altos teores de potássio ($15500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e sódio ($14400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), que podem elevar os limites de detecção para alguns elementos em virtude dos altos valores do contínuo do espectro gerado, principalmente, por *bremmstrahlung* e efeito *Compton*.

Verifica-se claramente uma diminuição do contínuo do espectro principalmente na região de baixa energia, fato importante para a diminuição dos limites detecção para elementos que possuam decaimento em cascata como o ^{75}Se .

A seguir são discutidos os resultados referentes a cada um dos elementos estudados.

4.5.3.1 Determinação de As

Os resultados de concentração obtidos para o As são apresentados na Tabela 24.

Os valores de concentração para o As foram obtidos na primeira série de contagem, com tempo de decaimento de aproximadamente 5 dias após a irradiação. Na CINAA foi possível realizar a determinação do As, por ambos os métodos, apenas para o SRM 2709,

Figura 59 – a) Espectro obtido pela espectroscopia unidimensional para o MRC DORM4;
b) espectro de projeção total em coincidência para o MRC DORM4

Fonte: autor da tese.

Tabela 24 – Concentração de As ($mg \cdot kg^{-1}$) para diferentes materiais de referência.

Material de referência	Bidim		AnalisaCaen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
DORM4	$7,3 \pm 5,2$	0,7	ND		$7,69 \pm 0,90$	0,11	$6,87 \pm 0,44$	0,06
SRM1566	$6,3 \pm 2,3$	0,36	ND		$7,32 \pm 0,07$	0,01	$7,65 \pm 0,65$	0,08
SRM2709	$18,4 \pm 4,7$	0,25	$17,3 \pm 3,8$	0,22	$17,8 \pm 0,1$	0,009	$17,7 \pm 0,8$	0,04
BNE	ND		ND		ND		NC	NC
GN-N1	ND		ND		$1,12 \pm 0,09$	0,08	$1,6 \pm 0,3$	0,18

C=concentração, I=incerteza, ND= não detectado; NC= não conta, DPR=desvio padrão relativo.

e utilizando o software BIDIM também para os materiais DORM4 e SRM1566. Por outro lado, nos quatro materiais que apresentavam teores de As a determinação foi possível por

INAA, utilizando-se os dados do detector Cacá³. Verifica-se que o DPR obtido para os MRCs DORM4 e SRM1566 são altos, devido à baixa estatística de contagem e também para esses dois materiais de referência a análise convencional de INAA forneceu resultados com maior precisão.

Os valores de E_n -score obtidos para o elemento As nos diferentes materiais de referência são apresentados na Figura 60.

Figura 60 – Valores de E_n -score obtidos para o As.

Fonte: autor da tese.

Todos os valores de E_n -score obtidos estão compreendidos entre os intervalos de -3 e 3, indicando que os resultados possuem boa exatidão. A determinação do As se mostrou mais eficaz pela utilização da espectroscopia convencional, uma vez que esse elemento foi detectado em todos os materiais pela INAA. No entanto, vale ressaltar que a detecção desse elemento via CINAA pode ter sido prejudicada em virtude da baixa resolução em energia do detector Poptop.

³ Todos os resultados de concentração obtidos pela INAA são aqueles determinados com o detector Cacá, pois a resolução em energia do detector Poptop é baixa, conforme discutido em materiais e métodos.

4.5.3.2 Determinação de Co

A Tabela 32 apresenta os resultados de concentração (em $mg \cdot kg^{-1}$) obtidos para o elemento Co nos diferentes materiais de referência analisados.

Tabela 25 – Concentrações do elementos Co (em $mg \cdot kg^{-1}$) em diferentes materiais de referência certificados por INAA e CINAA.

Material de referência	BIDIM		Analisa Caen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
DORM4	$0,25 \pm 0,04$	0,15	$0,26 \pm 0,03$	0,11	$0,160 \pm 0,001$	0,01	0,25	
SRM1566	$0,368 \pm 0,054$	0,14	$0,375 \pm 0,040$	0,11	$0,405 \pm 0,005$	0,005	$0,371 \pm 0,009$	0,02
SRM2709	$11,3 \pm 1,1$	0,17	$11,7 \pm 1,5$	0,13	$11,1 \pm 0,2$	0,02	$13,4 \pm 0,7$	0,05
BE-N	$50,4 \pm 8,5$	0,16	$51,7 \pm 6,5$	0,12	$53,4 \pm 1,1$	0,02	60 ± 2	0,03
GS-N	$56,1 \pm 9,3$	0,17	$58,3 \pm 7,3$	0,12	$54,3 \pm 1,1$	0,02	65 ± 4	0,06

C=concentração, I=incerteza DPR=desvio padrão relativo.

Todas as concentrações apresentadas para o Co foram determinadas com os dados de terceira contagem (após aproximadamente 20 dias a irradiação) em virtude do menor tempo morto durante as duas primeiras contagens medidas. As medidas em CINAA (tanto por BIDIM quanto por AnalisaCaen) apresentaram melhores resultados para as amostras de origem biológica e os resultados obtidos para as amostras geológicas são equivalentes. Percebe-se que os valores obtidos pela INAA apresentam maior precisão quando comparados com os resultados obtidos por CINAA, em virtude da maior estatística de contagens. No entanto, verifica-se pelos valores de E_n -score apresentados na Figura 61 que a CINAA fornece dados mais exatos.

Ainda que o teor de Co no material DORM4 seja apenas informativo, é importante ressaltar que as medidas em CINAA levaram a resultados concordantes e próximos do valor de informação, enquanto o resultado de INAA foi ligeiramente discrepante.

4.5.3.3 Determinação de Cs

O elemento Cs está presente apenas nos materiais de referência de origem geológica, e as concentrações determinadas utilizando INAA e CINAA são apresentados na Tabela 26.

Os resultados apresentados na Tabela 26 são referentes aos dados de primeira contagem (aproximadamente 5 dias de tempo de decaimento após a irradiação). O valor de concentração apresentado para a espectroscopia convencional (INAA) foi referente à transição gama de 795 keV, pois o fotopico de 604 keV do ^{134}Cs sofre interferência do ^{122}Sb que possui transição gama de 602 keV. Para os resultados obtidos pela CINAA utilizou-se a energia 795 keV no detector Poptop, em virtude de sua pior resolução, dessa forma foi possível obter

Figura 61 – Valores de E_n -score obtidos para o Co.

Fonte: autor da tese.

Tabela 26 – Concentrações do elemento Cs em ($mg \cdot kg^{-1}$) em diferentes materiais de referência certificados, por INAA e CINAA.

Material de referência	Bidim		AnalisaCaen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
SRM2709	$5,7 \pm 0,9$	0,16	$6,02 \pm 0,7$	0,13	$5,7 \pm 0,1$	0,01	$5,0 \pm 0,1$	0,02
BE-N	$0,84 \pm 0,25$	0,29	$1,08 \pm 0,25$	0,23	$0,87 \pm 0,06$	0,06	$0,8 \pm 0,1$	0,12
GS-N	$5,61 \pm 0,92$	0,16	$5,51 \pm 0,63$	0,11	$5,68 \pm 0,10$	0,02	$5,4 \pm 0,26$	0,04

C=concentração, I=incerteza; DPR=desvio padrão relativo.

a área do pico de 604 keV livre da interferência do ^{122}Sb . A exatidão dos resultados pode ser verificada no gráfico apresentado na Figura 62.

Os valores de E_n -score obtidos para as medidas por INAA para o material de referência SRM 2709 foi de 5,11, indicando baixa exatidão.

Figura 62 – Valores de E_n -score obtidos para o Cs.

Fonte: autor da tese.

4.5.3.4 Determinação de La

A determinação de ^{140}La por CINAA pode ser realizada utilizando diferentes decaimentos em cascata: 328-487 keV, 328-1596 keV e 815-1596 keV. Optou-se nesse trabalho em utilizar o decaimento em cascata de 328-487 keV em virtude da maior eficiência de detecção nessa região do espectro e também porque para transições gama com energias muito diferentes o espectro de diferença de tempo entre os detectores pode sofrer distorções [79]. Portanto os resultados de concentrações obtidas, que são apresentadas na Tabela 33, são referentes ao decaimento em cascata de 328-487 keV medidos na primeira série de contagem (ou seja, com aproximadamente 5 dias de decaimento após a irradiação), para os resultados de INAA foi utilizada a transição gama de 487 keV.

Os valores obtidos pelas diferentes metodologias apresentaram valores próximos aos do certificado indicando que, para esses MRCs, a determinação do La pode ser realizada por ambas as metodologias.

Os resultados obtidos para o La também apresentaram boa exatidão, conforme pode ser verificado na Figura 78.

Tabela 27 – Concentrações do elemento La em ($mg \cdot kg^{-1}$) em diferentes materiais de referência certificados, por INAA e CINAA.

Material de referência	BIDIM		AnalisaCaen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
SRM2709	$23,0 \pm 1,5$	0,06	$23,1 \pm 1,3$	0,05	$21,6 \pm 0,1$	0,001	$21,7 \pm 0,4$	0,018
BE-N	$83,4 \pm 5,2$	0,06	$87,2 \pm 7,5$	0,08	$81,1 \pm 0,4$	0,005	$82,0 \pm 1,5$	0,018
GS-N	$70,8 \pm 6,4$	0,09	$72,9 \pm 6,3$	0,08	$73,0 \pm 0,1$	0,0008	$75,0 \pm 2,7$	0,036

C=concentração, I=incerteza; DPR=desvio padrão relativo.

Figura 63 – Valores de E_n -score obtidos para o La.

Fonte: autor da tese.

4.5.3.5 Determinação de Sb

Não foi possível realizar a determinação do ^{124}Sb utilizando o decaimento em cascata de 645-602 keV em virtude da baixa probabilidade de desexcitação: 7,4%, conforme pode ser verificado na Tabela 15 (página 77). Já a cascata de 722-602 keV, com probabilidade de 10,63%, só pôde ser observada no material de referência SRM2709. Por outro lado, a INAA pôde ser empregada tanto no material GS-N como no material SRM2709. Não foi possível determinar a presença do Sb para o material de referência BNE-2 por nenhum dos métodos,

em virtude da baixa concentração ($0,26 \pm 0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Os resultados de concentração obtidos para o Sb são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Concentrações determinadas para o elemento Sb em ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) para diferentes materiais de referência.

Material de referência	BIDIM		AnalisaCaen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
SRM2709	$7,6 \pm 0,1$	0,09	$7,4 \pm 0,6$	0,09	$8,4 \pm 0,1$	0,001	$7,9 \pm 0,6$	0,6
BE-N	-	-	-	-	$,70 \pm 0,05$	0,007	$0,70 \pm 0,17$	0,24
GS-N	-	-	-	-	-	-	$0,26 \pm 0,05$	0,19

C=concentração, I=incerteza; DPR=desvio padrão relativo.

A não detecção de Sb nos materiais de referência GS-N BE-N por CINAA mostra que esta metodologia não substitui a INAA convencional.

4.5.3.6 Determinação de Sc

O Sc é facilmente determinado pela INAA em função de possuir duas transições gama (889 e 1120 keV) com intensidades relativas altas, com aproximadamente 99% [30]. Mesmo assim foram feitas análises para verificar a possibilidade de determinação desse elemento por CINAA em materiais de referência de origem biológica e geológicas e os valores obtidos são apresentados na Tabela 28.

Tabela 29 – Concentrações determinadas para o elemento Sc em ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) para diferentes materiais de referência.

Material de referência	Bidim		AnalisaCaen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
DORM4	$0,141 \pm 0,006$	0,04	$0,145 \pm 0,004$	0,03	$0,147 \pm 0,224$	1,5	NC	
SRM1566	$0,054 \pm 0,003$	0,06	$0,058 \pm 0,002$	0,04	$0,0577 \pm 0,0005$	0,008	NC	
SRM2709	$12,0 \pm 0,6$	0,05	$11,8 \pm 0,4$	0,04	$12,5 \pm 0,1$	0,5	$11,1 \pm 0,1$	0,009
BE-N	$23,5 \pm 1,2$	0,05	$23,2 \pm 0,9$	0,04	$21,1 \pm 0,1$	0,005	$22,0 \pm 1,5$	0,07
GS-N	$7,0 \pm 0,4$	0,01	$7,0 \pm 0,3$	0,04	$7,24 \pm 0,11$	0,01	$7,3 \pm 0,4$	0,05

C=concentração, I=incerteza; DPR=desvio padrão relativo.

Não são fornecidos valores para o Sc nos materiais de referência de origem biológica (DORM4 e SRM1566), no entanto, foram encontrados valores consistentes e reprodutíveis para esse elemento por meio da INAA e da CINAA, indicando possível presença desse elemento. Para os materiais de origem geológica ambas as metodologias apresentaram resultados consistentes e próximos aos valores do certificado. Ambas as metodologias apresentaram

resultados confiáveis em relação à exatidão, conforme pode ser verificado pelos valores de E_n -score apresentados na Figura 64.

Figura 64 – Valores de E_n -score obtidos para o Sc.

Fonte: autor da tese.

4.5.3.7 Determinação de Se

Para as medidas de CINAA, o elemento Se é determinado pelas transições gama de 136 e 264 keV do radioisótopo ^{75}Se . Os resultados obtidos na Universidade do Texas já mostraram que as medidas em CINAA podem melhorar os limites de detecção para esse elemento conforme discutido na subseção 4.3.3. A Tabela 17 apresentada na subseção 4.3.3 mostrou melhorias sensíveis na determinação do Se por meio das medidas em CINAA neste laboratório. Contudo também foram realizadas determinações de Se no LFNA e na Tabela 30 são apresentadas as concentrações de Se determinadas em diferentes materiais de referência utilizando as diferentes metodologias de CINAA e INAA.

Os resultados das medidas em INAA apresentam no geral valores mais precisos, conforme pode ser verificado pelos desvios padrão relativos, no entanto, para o Se a diferença foi menor que a observada na maioria dos elementos, indicando que para o Se as medidas

Tabela 30 – Concentrações determinadas para o elemento Se em ($mg \cdot kg^{-1}$) para diferentes materiais de referência.

Material de referência	Bidim		AnalisaCaen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
DORM4	$3,83 \pm 0,09$	0,02	$3,76 \pm 0,15$	0,037	$3,73 \pm 0,10$	0,02	$3,45 \pm 0,40$	0,11
SRM1566	$1,93 \pm 0,07$	0,03	$1,96 \pm 0,06$	0,03	$1,84 \pm 0,02$	0,009	$2,06 \pm 0,15$	0,07
SRM2709	$1,52 \pm 0,09$	0,06	$1,72 \pm 0,11$	0,06	$1,12 \pm 0,17$	0,15	$1,57 \pm 0,08$	0,05

C=concentração, I=incerteza; DPR=desvio padrão relativo.

em coincidência podem melhorar inclusive a precisão, em razão da diminuição do fundo no espectro.

Os valores de E_n -score calculados e apresentados na Figura 65 indicam que a CINAA também forneceu resultados mais exatos do que aqueles obtidos pela INAA, apontando para as melhorias em medidas de Se que a CINAA pode proporcionar.

Figura 65 – Valores de E_n -score obtidos para o Se.

Fonte: autor da tese.

4.5.3.8 Determinação de Sm

A determinação do Sm é realizada pela transição gama de 103 keV, que sofre interferência espectral de raios X do ^{239}Np (presentes em amostras que contenham U em sua composição), portanto medidas em coincidência usando a cascata de 63-103 keV podem auxiliar na melhoria dos resultados em relação à exatidão. Os materiais de referência SRM2709, GS-N1 e BNE apresentam o elemento Sm em sua composição e a concentração de Sm foi determinada utilizando a INAA e também a CINAA. Os valores obtidos para a concentração desse elemento são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 – Concentrações determinadas para o elemento Sm em ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) para diferentes materiais de referência.

Material de referência	Bidim		AnalisaCaen		INAA		Valor certificado	
	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR	$C \pm I$	DPR
SRM2709	$3,52 \pm 0,31$	0,08	$3,84 \pm 0,31$	0,08	$4,08 \pm 0,01$	0,001	3,8	NC
GS-N1	$7,0 \pm 1,8$	0,25	$8,02 \pm 2,1$	0,25	$7,14 \pm 0,01$	0,002	$7,50 \pm 0,22$	0,3
BNE	$12,6 \pm 1,0$	0,08	$12,5 \pm 3,2$	0,25	$12,31 \pm 0,02$	0,002	$12,2 \pm 0,3$	0,02

C=concentração, I=incerteza; DPR=desvio padrão relativo.

Mesmo com a baixa intensidade da cascata gama do Sm (1,44%) foi possível realizar a determinação desse elemento pela CINAA, o que não era esperado. No entanto, as incertezas envolvidas nas medidas de CINAA são altas em virtude da baixa estatística de contagens. A exatidão dos resultados pode ser verificada pelos valores de $E_n\text{-score}$ apresentados na Figura 66 que apontam melhores resultados para a CINAA em consequência dos altos DPR's encontrados para essas medidas.

Considerações sobre o sistema desenvolvido no LFNA

De modo geral, o sistema de aquisição versátil desenvolvido e montado no LFNA apresentou bons resultados nas determinações de concentração dos elementos As, Co, Cs, La, Sb, Sc, Se e Sm por meio da espectroscopia unidimensional (INAA) e em coincidência (CINAA) realizadas simultaneamente.

Para realizar a determinação de concentração dos elementos no sistema versátil desenvolvido, deve ser aplicada a correção do pulsador, pois essa forneceu os melhores resultados em termos de exatidão, pois trabalha melhor com as perdas de contagens por tempo morto e empilhamento de pulsos.

As ferramentas desenvolvidas para manipulação de dados se mostraram eficientes, com base nos resultados de concentrações obtidas nas análises dos MRCs. O analista pode

Figura 66 – Valores de E_n -score obtidos para o Sm.

Fonte: autor da tese.

escolher a que julgar mais conveniente e de fácil utilização. Com o software BIDIM, o analista deve selecionar os parâmetros de ajustes para cada fotopico, enquanto que as análises realizadas com o *AnalisaCaen* as áreas dos fotopicos são calculadas de maneira automática pelo software *Genie 2000*, implicando em uma análise mais rápida, no entanto o software BIDIM fornece mais dados sobre a qualidade do ajuste. Para realizar as análises como software *AnalisaCaen* o usuário deve fazer as janelas em energia manualmente (que demanda de um tempo considerável). Contudo, devido ao fato de não ter sido verificado problemas de variação de ganho nos detectores, pretende-se futuramente implementar rotinas de ajustar as janelas em energia de maneira automática, de forma que o analista tenha apenas que indicar quais são os radioisótopos de interesse.

Em relação à determinação da concentração, vale ressaltar que os elementos As, La e Sm devem ser analisados nas primeiras séries de contagem em virtude da meia vida de suas meia vidas. A determinação dos demais elementos deve ser realizada com maiores tempos de decaimento, por conta necessidade de se realizar a coleta de dados com menor distância possível entre os detectores. Nesse tipo da análise, simultaneamente o analista deve estabelecer um compromisso entre número de eventos registrados e tempo morto na aquisição dos

dados.

Deve-se destacar que, de maneira geral, os resultados de INAA apresentam incertezas significativamente menores (a exceção foi na determinação de Se), o que, por sua vez, implica em valores superiores de E_n -score.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido no IPEN um sistema versátil para medidas simultâneas de INAA e CINAA, utilizando um sistema de aquisição digital.

Os experimentos realizados no LAFN - IFUSP evidenciaram a dificuldade de se realizar medidas em coincidência com instrumentação analógica. Nesse tipo de instrumentação, problemas referentes a apenas um cabo podem ocasionar na perda dos resultados obtidos em todo o experimento. Além disso, a dificuldade envolvida no ajuste dos sinais, especificamente na sincronia temporal exigida em medidas em coincidência $\gamma\gamma$, ainda que permita um conhecimento completo da lógica dessas medidas, apontaram para a vantagem da utilização de equipamentos digitais nas análises de CINAA, onde os sinais dos pré amplificadores são acoplados diretamente aos digitalizadores, minimizando fontes de interferência.

As medidas realizadas na Universidade do Texas mostraram que a CINAA diminuiu drasticamente o fundo contínuo do espectro gerado por efeito *Compton* e *bremsstrahlung*, o que implica na diminuição dos limites de detecção principalmente em amostras de origem biológica. Na universidade do Texas foi possível realizar a determinação da concentração de Se e Sc utilizando a CINAA, sendo que os resultados de concentração do Se obtidos foram melhores do que os obtidos pela INAA; isso em virtude da forte diminuição do contínuo do espectro principalmente na região de baixa energia.

No NIST foram realizados estudos comparativos de determinação de concentração de alguns elementos em matrizes de origem biológica utilizando o sistema de CINAA e um sistema de referência empregado em INAA convencional. Verificou-se que as eficiências de detecção para medidas realizadas com 2 detectores (distância de 0,5 cm entre fonte e detectores) e com 4 detectores (distância de 5 cm entre fonte e detectores) foram equivalentes naquele arranjo, portanto para medidas de amostras com alta atividade é recomendável a utilização do aparato com 4 detectores, dado que o tempo morto para essa geometria é menor em virtude da maior distância entre fonte e detector. Os valores de concentração dos elementos determinados no NIST ficaram próximo aos valores dos certificados e aos obtidos com o melhor equipamento para INAA do NIST. Vale ressaltar que com as medidas em coincidência foi possível determinar Ag no material Fish tissue, que não foi detectado utilizando as medidas por INAA convencional, evidenciando o poder de detecção de elementos em baixas concentrações da CINAA.

O sistema desenvolvido no NIST não possibilita realizar as fatias em energia nos espectros de projeção total, ao passo que o sistema de tratamento de dados da universidade do Texas apresenta essa possibilidade, o que desempenha um papel importante na diminuição dos limites de detecção nas medidas por CINAA.

O sistema versátil de aquisição desenvolvido no LFNA levou em consideração os principais pontos positivos das medidas realizadas em outros laboratórios para serem implementados. Dentre eles:

1. Possibilidade de ajuste de distância fonte detector para minimizar empilhamentos e tempo morto de aquisição;
2. Utilização de métodos para correção de perda de eventos por empilhamento e tempo morto (método do pulsador);
3. Aquisição de dados com elevados tempos de coleta de dados;
4. Desenvolvimento de ferramentas analíticas que possibilitem aquisição de dados em modo unidimensional e em coincidência simultaneamente;

Os programas de conversão de dados desenvolvidos para tratar os dados do software *MC2Analyzer* se mostraram eficientes em virtude dos bons resultados de concentração obtidos.

O software *AnalisaCaen* permite a realização de determinação de concentração utilizando as projeções totais e também realizando as fatias de energia (no NIST não é possível essa abordagem) e em virtude de suas características de construção pretende-se futuramente deixá-lo mais automatizado para se realizar as fatias em energias automaticamente.

As concentrações obtidas no LFNA forneceram bons resultados de concentração para as medidas realizadas por CINAA mostrando a possibilidade de aplicação dessa técnica juntamente com a INAA.

A diminuição do contínuo do espectro principalmente na região de baixa energia auxilia na determinação dos elementos como o Se em medidas de CINAA, conforme verificado na determinação do Se do material de referência certificado SRM1632d realizada na universidade do Texas.

Um fato a ser considerado é que as medidas por CINAA devem ser utilizadas como medidas complementares à INAA convencional, pois a CINAA permite a determinação de concentração de um número reduzido de elementos. Neste sentido, o desenvolvimento deste sistema de medidas simultâneas é bastante útil nas medidas de ativação neutrônica de qualquer elemento.

Referências

- 1 De Soete, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron Activation Analysis*. England: John Wiley & Sons, 1972. ISBN 0471203604.
- 2 GREENBERG, R. R.; BODE, P.; De Nadai Fernandes, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, Elsevier B.V., v. 66, n. 3-4, p. 193–241, 2011. ISSN 05848547. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>.
- 3 SAIKI, M. et al. Trace element concentration differences in regions of human brain by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 296, n. 1, p. 267–272, 2013.
- 4 SAIKI M.AND SANTOS, J. O. et al. Correlation study of air pollution and cardio-respiratory diseases through NAA of an atmospheric pollutant biomonitor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 299, n. 1, p. 773–779, 2014.
- 5 RIBEIRO, A. P. et al. Metals and semi-metals in street soils of São Paulo city, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 291, n. 1, p. 137–142, 2012.
- 6 FAVARO, D. I. T. et al. Evaluation of Zn and Fe in diets of patients with chronic renal failure. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 259, n. 3, p. 533–536, 2004.
- 7 ARARIPE, D. R. et al. Trace and major elements in geological samples from Itinguassú River Basin, Sepetiba Bay Rio de Janeiro. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 290, n. 1, p. 381–389, 2011.
- 8 HAZENFRATZ, R.; MUNITA, C. J. A. S.; GLASCOCK M. D. AQND NEVES, E. G. Study of exchange networks between two Amazon archaeological sites by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 309, n. 1, p. 195–205, 2016.
- 9 KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. 3th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- 10 GENEZINI, F. A. *Estudo da Estrutura Nuclear do ^{152}Eu* . 129 p. Tese (tese de doutorado) — Universidade de São Paulo, 2004.
- 11 ZAHN, G. S. *Estudo do Decaimento β^- do ^{193}Os* . 91 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006.
- 12 PARADIS, H. et al. Low level measurement of coincidence. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, v. 109, p. 487–492, 2016. ISSN 0969-8043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.11.075>.
- 13 MARKOVI, N.; ROOS, P.; NIELSEN, S. P. Digital gamma-gamma coincidence HPGe system for environmental analysis. v. 126, n. December 2016, p. 194–196, 2017.
- 14 PARADIS, H. et al. Leda : A gamma-gamma coincidence spectrometer for the measurement of environment samples. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier Ltd, v. 126, n. December 2016, p. 179–184, 2017. ISSN 0969-8043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.12.049>.

- 15 BRAMLITT, E. T. Gamma-Gamma Coincidence Counting Applied to Chlorine Analysis by Neutron Activation. *Analytical Chemistry*, v. 38, n. 12, p. 1669–1674, 1966. ISSN 15206882.
- 16 EHMANN, W. D.; MCKOWN, D. M. Instrumental Activation Analysis of Meteorites Using Gamma-Gamma Coincidence Spectrometry. *Analytical Letters*, v. 2, n. 1, p. 49–60, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00032716908051271>.
- 17 KIM, J. I.; SPEECKE, A.; HOSTE, J. Neutron activation analysis of copper in bismuth by γ , γ -coincidence measurement. *Analytica Chimica Acta*, v. 33, n. C, p. 123–130, 1965. ISSN 00032670.
- 18 TOMLIN, B. E.; ZEISLER, R.; LINDSTROM, R. M. $\Gamma \Gamma$ Coincidence Spectrometer for Instrumental Neutron-Activation Analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 589, n. 2, p. 243–249, 2008. ISSN 01689002.
- 19 VOBECKÝ, M. et al. Multielement instrumental activation analysis based on gamma-gamma coincidence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 386, n. 1-2, p. 181–189, 1999. ISSN 00032670.
- 20 MEYER, G. et al. Simultaneous determination of Ir and Se in K-T boundary clays and volcanic sublimates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Articles*, v. 168, n. 1, p. 125–131, 1993. ISSN 02365731.
- 21 YOHO, M.; LANDSBERGER, S.; TRACE, D.-t. Á. R.-s. Á. Determination of Selenium in coal fly ash via c – c coincidence neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Netherlands, v. 307, n. 1, p. 733–737, 2016. ISSN 1588-2780.
- 22 COOPER, J. A. Radioanalytical Applications of Gamma-Gamma Coincidence Techniques with Lithium-Drifted Germanium Detectors. *Analytical Chemistry*, v. 43, n. 7, p. 838–845, 1971. ISSN 15206882.
- 23 KOEBERL, C.; HUBER, H. Optimization of the Multiparameter γ - γ Coincidence Spectrometry for the Determination of Iridium in Geological Materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 244, n. 3, p. 655–660, jun 2000. ISSN 1588-2780. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1006754409429>.
- 24 MEYER, G. MULTIPARAMETER COINCIDENCE SPECTROMETRY APPLIED TO THE INSTRUMENTAL ACTIVATION ANALYSIS OF ROCKS AND MINERALS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 114, n. 2, p. 223–230, 1987.
- 25 HORNE, S.; LANDSBERGER, S. Selenium and mercury determination in biological samples using gamma-gamma coincidence and Compton suppression. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 291, n. 1, p. 49–53, 2012. ISSN 02365731.
- 26 BOLÍ, M.; DRNDAREVÍ, V. Digital gamma-ray spectroscopy based on FPGA technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators*,

- Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 482, n. 3, p. 761–766, 2002. ISSN 01689002.
- 27 ALFASSI, Z. B. *Activation Analysis*. Boca Raton: CRC Press, 1990.
- 28 HEVESY, G.; LEVI, H. The Action of Neutrons on the Rare Earth Elements. *Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mathematisk-fysiske Meddelelser*, v. 14, n. 5, p. 1–34, 1936.
- 29 BROWN, H.; GOLDBERG, E. The neutron pile as a tool in quantitative analysis; the gallium and palladium content of iron meteorites. *Science*, v. 109, n. 2832, p. 347–353, 1949. ISSN 00368075.
- 30 FIRESTONE, R. B. et al. Table of Isotopes ($A = 263-272$). *Reviews of Modern Physics*, n. 4573810, 1996.
- 31 Mughabghab S F. Resonance Integrals and G-Factors. *INDC international Nuclear Data Committee*, n. 11376, 2003.
- 32 ZAMBONI, C. B. *Fundamentos da Física de Neutrons*. primeira e. São Paulo: Livraria da física, 2007.
- 33 FRIEDLANDER, M.; KENNEDY, J. W.; MILLER, J. M. *Nuclear and Radiochemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1981.
- 34 SCHELL, J. *INVESTIGAÇÃO DE PARÂMETROS HIPERFINOS DOS ÓXIDOS SEMICONDUTORES SnO₂ e TiO₂ PUROS E DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO 3d PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015.
- 35 GILMORE, G. R. *Practical Gamma-Ray Spectrometry*. 2nd. ed. Warrington: John Wiley & Sons, 2008.
- 36 WIERNIK, M. Comparison of several methods proposed for correction of dead-time losses in the gamma-ray spectrometry of very short-lived nuclides. *Nuclear instruments and Methods*, v. 95, p. 13–18, 1971.
- 37 MARMIER, P.; SHELDON, E. *Physics of Nuclei and Particles*. 2nd. ed. London: Academia Press, 1971.
- 38 TIPLER, P. A.; LLEWELLIN, R. A. *Física Moderna*. 3rd. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- 39 CUNNINGHAM, W. C.; STROUBE, W. B. Application of an instrumental neutron activation analysis procedure to analysis of food. *Science of The Total Environment*, v. 63, p. 29–43, may 1987. ISSN 00489697. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969787900349>.
- 40 GOTO, J. et al. Determination of As and Sb in iron and steel by neutron activation analysis with multiple gamma-ray detection. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 271, n. 2, p. 323–327, 2006. ISSN 0236-5731.

- 41 HATSUKAWA, Y. et al. Application of multiparameter coincidence spectrometry using a Ge detectors array to neutron activation analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 482, p. 328–333, 2002. ISSN 01689002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168900201015108>.
- 42 LANDSBERGER, S. Spectral interferences from uranium fission in neutron activation analysis. *Chemical Geology*, v. 57, n. 3-4, p. 415–421, 1986. ISSN 00092541.
- 43 LANDSBERGER, S.; PESHEV, S. Compton suppression neutron activation analysis: Past, present and future. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 202, n. 1-2, p. 201–224, 1996. ISSN 02365731.
- 44 LEDINGHAM, K. W.; KELLIHER, M. G.; ROBERTSON, S. D. Multielement photon activation analysis of coal samples using a Compton suppressed Ge(Li) detector. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, v. 71, n. 1-2, p. 169–180, 1982. ISSN 01340719.
- 45 PORTE, N.; MAUERHOFER, E.; DENSCHLAG, H. O. Test of multielement analysis of bone samples using instrumental neutron activation analysis (INAA) and anti-Compton spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 224, n. 1-2, p. 103–107, 1997. ISSN 02365731.
- 46 WEI-ZHI, T.; EHMANN, W. D. RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR ARSENIC, CADMIUM, COPPER AND MOLYBDENUM IN BIOLOGICAL MATRICES. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 89, n. 1, p. 109–122, 1985.
- 47 ZEISLER, R. et al. On neutron activation analysis with $\gamma\gamma$ coincidence spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 314, n. 1, p. 513–519, oct 2017. ISSN 0236-5731. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10967-017-5342-7>.
- 48 LANDSBERGER, S.; TSOULFANIDIS, N. *Measurement & Detection Of Radiation*. 4th. ed. New York: CRC Press, 2015. 563 p. ISBN 9781482215489.
- 49 SEGEBADE, C. et al. Quantitative evaluation of interference reactions in photon activation analysis. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry*, v. 67, n. 1, p. 205–214, 1981.
- 50 GARMANN, L. B. Reduction of beta-interference in gamma-spectrometric measurements of neutron-irradiated geological material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Articles*, v. 99, n. 1, p. 75–88, 1986. ISSN 02365731.
- 51 CURRIE, L. A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. *Analytical Chemistry*, v. 40, n. 3, p. 586–593, 1968.
- 52 KONIECZKA, P.; NAMIESNIK, J. *Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory*. London: CRC Press, 2009.
- 53 GONZALES, C. A.; CHOQUETTE, S. J. *Trace elements and Methylmercury in mussel tissue*. 2018. 8 p. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2976.pdf>.

- 54 MOREIRA, E. G. *Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão Perna perna*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2010.
- 55 COMMITTEE, U. N. *Standard NIm Instrumentation system*. Washington D.C., 1990.
- 56 CLEARY, R. T. CAMAC-a high-performance data acquisition standard. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 39, n. 6, p. 914–918, 1990.
- 57 GUIMARÃES-FILHO, Z. O. *Medidas precisas de energias de transições gama em coincidência: espectroscopia de séries do ^{232}U e ^{233}U* . Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1998.
- 58 NIST. *Standard Reference Material 1566b Oyster Tissue*. [S.l.], 2017. 1–6 p.
- 59 LLC, X. I. A. *User Manual Digital Gamma Finder (DGF) Polaris*. Hayward, 2013. Disponível em: <http://www.xia.com/Manuals/PolarisUsermanual.pdf>.
- 60 PARKMAN, C. F. C. VMEBUS at Cern - Abrief Review. In: *Big Science Centres and their Roles as Promoters of Industrial Development*. [S.l.: s.n.], 1985.
- 61 CAEN. *DPHA User Manual Rev.3*. [S.l.], 2013. 74 p.
- 62 HUBBARD-NELSON, B.; MOMAYEZI, M.; WARBURTON, W. K. A module for energy and pulse shape data acquisition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 422, n. 1-3, p. 411–416, 2002. ISSN 01689002.
- 63 JORDANOV, V. T. et al. Digital techniques for real-time pulse shaping in radiation measurements. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, v. 353, n. 1-3, p. 261–264, 1994. ISSN 01689002.
- 64 ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; Ribeiro Jr., I. S. AnalisaCAEN, A Simple Software Suite To Reduce And Analyze Coincidence Data Collected Using CAEN V1724 Digitizer. In: *Anais da XLI Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil*. Maresias: [s.n.], 2018.
- 65 CHÁVEZ, J. Y. Z. *Função resposta de detectores semicondutores, Ge e Si(Li)*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012.
- 66 SPECTRA, S. D. G A M M A- R A Y S P E C T R U M C A T A L O G U E Table of Contents. 1998.
- 67 MATSUBARA, T. C. M. *Estudo sobre a determinação de antimônio em amostras ambientais pelo método de análise por ativação com nêutrons. Validação da metodologia e determinação da incerteza da medição TASSIANE*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011.
- 68 CHAI, C. et al. Study of a low-selenium environment in China by INAA and Mössbauer spectrometry. *Biological Trace Element Research*, v. 43, n. 1, p. 177–184, 1994. ISSN 15590720.
- 69 NIST. *Standard Reference Material 1573a Tomato Leaves*. [S.l.], 2018. 1–6 p.

- 70 MASCARENHAS, P. H.; GENEZINI, F. A.; ZAHN, G. S. Efficiency stability in HPGe detectors. In: *XXXVIII REUNIÃO DE TRABALHO SOBRE FÍSICA NUCLEAR NO BRASIL*. [S.l.: s.n.], 2015.
- 71 KARABİDAK, S. M. Dead Time in the Gamma-Ray Spectrometry. In: *New Insights on Gamma Rays*. InTech, 2017. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/new-insights-on-gamma-rays/dead-time-in-the-gamma-ray-spectrometry>.
- 72 ZAHN, G. S.; FILHO, I. R.; GENEZINI, F. A. OF CAX and Xsel : a software bundle to aid in automating NAA spectrum analysis. p. 1–7, 2019.
- 73 IRMM. *Standard Reference Material BCR-668*. [S.l.], 1999. 1–3 p.
- 74 IRMM. *Standard Reference Material BCR-670*. [S.l.], 2001. 1–3 p.
- 75 NIST. Standard Reference Material 2709a San Joaquin Soil. n. November, p. 1–7, 2018.
- 76 SARM. *Geostandard BE-N (basalt)*. [S.l.], 2008. 1–2 p.
- 77 SARM. *Standard Reference Material GS-N (Granite)*. [S.l.], 2009. 1–2 p.
- 78 NRCC. *DORM-4: Fish protein certified reference material for trace metals*. [S.l.], 2012.
- 79 LEO, W. R. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. second edi. New York: Springer, 2013. ISBN 0-387-17386-5.

6 Apêndice A

6.1 Resultados para a amostra DOLT5 (Liver dogfish).

Para esse material de referência foram realizadas duas séries de contagens com tempos de 3 e 12 horas, os melhores resultados foram obtidos com o tempo de contagem de 12 horas devido à maior estatística de contagens.

Os espectros obtidos para esse material de referência nas irradiações térmicas e epitérmicas (ambas realizadas por um período de 2 horas) pela espectroscopia $\gamma\gamma$ não mostraram a presença de nenhum elemento em virtude da menor ativação desses elementos e também do baixo tempo de aquisição de dados. No entanto foi possível detectar vários elementos presentes para a irradiação do tipo mista (feita por 8 horas).

A Figura 67 a) apresenta o espectro gerado pela espectroscopia gama unidimensional para a análise por ativação convencional (INAA) e a Figura 67 b) apresenta o espectro gerado a partir da projeção de dados da espectroscopia $\gamma\gamma$ com janela aberta de energia (projeção total).

Verifica-se uma diminuição na parte contínua do espectro na região de baixa energia para os dados coletados em coincidência, conforme verificado nos espectros apresentados na Figura 67. Isso ocorre em virtude de apenas serem registrados eventos que chegam em ambos os detectores em uma determinada janela de tempo pré determinada (que no caso das aquisições realizadas na Universidade do Texas foi de 1 milissegundo). A diminuição no contínuo do espectro ocorre em virtude da diminuição do número de eventos registrados por efeito *Compton* e *bremssstrahlung*. Deve-se notar no entanto que as contagens nos fotopicos diminuíram nas medidas em coincidência.

Notou-se uma sensível melhora nos limites de detecção para os dados obtidos pela espectroscopia em coincidência com janela aberta de energia aberta (ou projeção total) quando comparado com os dados obtidos pela espectroscopia tradicional, conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 69.

Para a irradiação realizado por 8 horas também foi possível realizar a fatia em energia para as transições gama do ^{75}Se (136 e 264 keV), onde nota-se sensível melhora entre a razão área bruta e área líquida, devido à diminuição no contínuo do espectro na região de baixa energia, conforme pode ser visto no histograma apresentado na Figura ??.

Para o ^{75}Se foi possível realizar as fatias em energias cujos espectros são apresentados na Figura 70 a) e na Figura 70 b).

Verifica-se pela análise dos espectros apresentados na Figura 50 que ocorre uma grande

Figura 67 – a) espectro do MRC Dolt5 obtido pela espectroscopia convencional; b) espectro da projeção com janela em energia aberta medido em coincidência para o material de referência Dolt5 irradiado por 8 horas.

Fonte: autor da tese.

diminuição do contínuo do espectro na região de baixa energia, que consequentemente provocam a diminuição nos limites de detecção nessa região.

Para esse material de referência foram determinadas as áreas dos espectros apresentados na Figura 50 que posteriormente foram utilizadas como um padrão para se determinar as concentrações de Se nas irradiações mistas dos materiais de referência SRM1573 e Tort1¹, as áreas obtidas são apresentadas na Tabela 14.

¹ Isso foi possível pois os materiais foram irradiados dentro do mesmo dispositivo de irradiação, conforme explicado na seção materiais e métodos.

Figura 68 – Limites de detecção para a mostra Dolt5 irradiada por 8 horas por um fluxo de nêutrons mistos.

Fonte: autor da tese.

Figura 69 – Razão entre área líquida e área bruta para o MRC DOLT5 utilizando as transições do ^{75}Se .

Fonte: autor da tese.

Tabela 32 – Área das janelas em energia realizadas para o ^{75}Se na irradiação mista do MRC Dolt5

Elemento	Energia (keV)	Janela em energia	Bg	Área líquida	Erro área líquida
^{75}Se	264	136	112	4831,638	70,058
^{75}Se	136	264	184	4227,114	65,942

Figura 70 – Razão entre área líquida e área bruta para o MRC DOLT5 utilizando as transições do ^{75}Se .

Fonte: autor da tese.

6.2 Resultados para a amostra SRM1573 (tomato leaves).

Para esse material de referência esperava-se verificar a presença de Br, Hf, Sb, Se, Ag e Sc, visto que são elementos que possuem transições gama em coincidência com alta intensidade. No entanto, na irradiação térmica² foi verificado apenas o fotopico de 136 keV do ^{75}Se para as medidas de INAA convencional, já as medidas por CINAA revelaram apenas as transições gama do ^{82}Br . O espectro da projeção total da medida em coincidência é apresentado na Figura 71.

Para a amostra irradiada sob um fluxo de nêutrons epitérmicos não foi possível realizar a determinação de nenhum dos elementos citados acima, com exceção do ^{82}Br , conforme pode ser verificado no espectro apresentado na Figura 72.

O tempo de coleta de dados foi de 3 horas tanto para as amostras irradiadas tanto por um fluxo de nêutrons térmicos quanto por um fluxo de nêutrons epitérmicos, o fato de apenas o Br ter sido detectados pelas medidas em CINAA pode ser explicado pelo baixo tempo de irradiação e coleta de dados que diminuem a estatística de contagem.

² Irradiação por um período de 2 horas

Figura 71 – Espectro de coincidência com janela aberta para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons térmicos.

Fonte: autor da tese.

Essa amostra também foi irradiada sob um fluxo de nêutrons misto por um período de 8 horas e o tempo de coleta de dados foi de 3 horas, e para esse tipo de irradiação foi realizada a aquisição tanto pela INAA quanto pela CINAA. A Figura 73 apresenta o espectro de coincidência no modo janela aberta para essa irradiação e a Figura 74 apresenta o espectro obtido pela espectroscopia convencional.

A comparação entre os espectros obtidos para CINAA e para INAA evidencia diminuição número de eventos registrados assim como diminuição na parte contínua do espectro na região de baixa energia (principalmente até 250 keV). Verifica-se também uma diferença estrutural nos dois espectros em virtude da condição de que apenas eventos em coincidentes são registrados na CINAA. A diminuição no contínuo do espectro na região de baixa energia favorece a determinação de Se pelo método de medidas em coincidência.

Na medida realizada por INAA foi possível verificar a presença dos elementos Fe, Mn, Hf e Sc; ao passo que na aquisição por CINAA com janela em energia aberta (Figura 73) foi possível verificar o ^{75}Se (136 keV), ^{181}Hf (482 e 344 keV) e ^{46}Sc (889 e 1120 keV).

Foi traçada uma curva de limites de detecção utilizando os resultados obtidos pela espectroscopia em modo unidimensional e em modo coincidência que pode ser vista na Figura

Figura 72 – Espectro da projeção com janela aberta da medida em coincidência para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons epitérmicos.

Fonte: autor da tese.

75.

Para a irradiação mista desse material de referência foi possível fatiar o espectro somente para as transições gama de 889 e 1120 keV do ^{46}Sc , que podem ser vistas na Figura 76 a) e e b).

Verifica-se pelo gráfico apresentado na Figura 76 que o contínuo do espectro vai quase à zero em toda a faixa de energia quando são realizadas as fatias em energia, isso ocorre porque nessa situação estão sendo projetados apenas os eventos coincidentes com a energia selecionada, que no caso do ^{46}Sc são 889 e 1120-keV. Esse gráfico evidencia a capacidade que medidas em coincidência têm de diminuir o contínuo do espectro e consequentemente os limites de detecção para elementos que tenham decaimento $\gamma\gamma$ em cascata com intensidade suficiente para serem detectados.

Para a irradiação mista do MRC SRM1573 foi possível determinar as áreas da Figura 76 (quando foram feitas as janelas na energia de 889 e 1120 keV), que são apresentadas na Tabela 69.

Figura 73 – Espectro da projeção com janela aberta da medida em coincidência para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons misto.

Fonte: autor da tese.

Tabela 33 – Área das janelas em energia realizadas para o ^{46}Sc na irradiação mista do MRC SRM1573.

Elemento	Energia (keV)	Janela (energia)	Área Bruta	Área líquida	DP área líquida
Sc-46	1120	883-896	68	41	7
Sc-46	889	1116-1126	69	41	7

DP=desvio padrão

6.3 Resultados para a amostra Tort 1 (Lobster hepatopancreas).

Para as irradiações realizadas por um fluxo de nêutrons térmicos e com um fluxo de nêutron epitérmicos não foi possível realizar a determinação de nenhum dos elementos alvo desse estudo com o tempo de contagem de 3 horas.

No entanto, para a alíquota irradiada por um fluxo de nêutrons mistos por um período de 8 horas, foi possível determinar a p77 a) é mostrado o espectro obtido pela coleta de dados utilizando espectroscopia convencional e a Figura 77 b) espectroscopia em coincidência (projeção total).

Verifica-se também uma diferença estrutural nos fotopicos registrados nos dois es-

Figura 74 – Espectro unidimensional para o material de referência SRM1573 irradiado sob um fluxo de nêutrons mistos.

Fonte: autor da tese.

Figura 75 – Limites de detecção para espectroscopia em modo unidimensional e em coincidência, para a irradiação mista (MRC SRM1573).

Fonte: autor da tese.

pectros apresentados acima em virtude de serem registrados apenas eventos coincidentes na Figura 77 a), também pode-se verificar uma diminuição no contínuo do espectro principal-

Figura 76 – a) espectro com fatia realizada na energia de 889 keV do material de referência SRM1573 para irradiação mista; b) espectro com fatia realizada na energia de 1120 keV do material de referência SRM1573 para irradiação mista.

Fonte: autor da tese.

mente na região de baixa energia, corroborando a eficácia das medidas em coincidência na diminuição do contínuo do espectro gerados por *Compton* e *bremsstrahlung*. Para esse MRC foi possível realizar as fatias nas energias de 136 e 264 keV do ^{75}Se , cujos espectros gerados pelas projeções são apresentadas na Figura 78 a) 78 b).

Verifica-se pela análise dos gráficos apresentados na Figura 78 que mesmo na região de baixa energia a contribuição contínua do espectro tende a zero, mostrando a eficácia em diminuição dos limites detecção da técnica de CINAA.

Para a irradiação mista do material de referência TORT1 foi possível determinar as áreas dos fotopicos do ^{75}Se presentes no espectro mostrado na Figura 78 (quando foram feitas as janelas nas energias de 136 e 264 keV), que são apresentadas na Tabela ??.

Para esse material de referência foi possível determinar a concentração de Se utilizando as áreas dos espectros janelados e também os dados obtidos pela espectroscopia convencional.

Figura 77 – **a)** espectro do MRC Tort1 obtido pela espectroscopia convencional; **b)** espectro com janela aberta medido em coincidência para o material de referência Tort 1 irradiado por 8 horas.

Fonte: autor da tese.

Tabela 34 – Área das janelas em energia realizadas para o ^{75}Se na irradiação mista do MRC Dolt5

Elemento	Energia (keV)	Janela (energia)	Bg	Área líquida	DP área líquida
^{75}Se	264	136	24	741,254	28,53
^{75}Se	136	264	29	703,365	29,42

A concentração de Se determinada por INAA e CINAA para esse material de referência pode ser verificada na Tabela 35.

Na universidade do Texas os estudos foram direcionados para verificar melhorias em limites detecção que as medidas em CINNA podem proporcionar. Em virtude desse foco de estudo não foram preparados padrões sintéticos pitpetados para realizar a determinação de concentração de elementos nos MRCs analisados. No entanto a determinação da concentração

Figura 78 – **a)** espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência Tort1 para irradiação mista; **b)** espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência Tort1 para irradiação mista.

Fonte: autor da tese.

do Se para o material de referência Tort1 foi possível utilizando o MRC SRM2709 como padrão e os valores obtidos pela INAA convencional e CINAA apresentaram valores próximos do fornecido pelo certificado, mesmo nessas medidas com elevado tempo morto, em torno de 30%. Esse resultado indica a potencialidade do método para realizar a determinação de concentração para elementos com energia em torno de 200 keV.

Resultados para a amostra SRM2709 (San Joaquin Soil).

Durante a coleta de dados das amostras de origem biológicas e ambientais discutidas acima decidiu-se realizar a irradiação de 3 amostras de origem geológicas. A Figura 79a) apresenta o espectro obtido por INAA e a Figura 79b) apresenta o espectro obtido por CINAA com janela em energia aberta (projeção total).

Verifica-se pela análise dos espectros apresentados na Figura 59 que as medidas no

Tabela 35 – Concentração de Se e Sc obtidas por diferentes metodologias para o MRC SRM2704 irradiado por um fluxo de nêutrons mistos.

Elemento	Metodologia	Energia (keV)	Janela (keV)	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
Se	CINAA	264	136	1,	0,4
	CINAA	136	264	1,3	0,4
	INAA	264	-	1,5	0,2
	INAA	136	-	2,3	0,1
	Certificado	-	-	1,12	0,05
Sc	CINAA	1120	889	11,2	0,3
	CINAA	889	1120	11,3	0,3
	INAA	1120	-	3260	231
	INAA	889	-	2238	100
	Certificado	-	-	12	-

modo unidimensional possuem maior número de eventos registrados quando comparado com a espectroscopia em coincidência (Figura 79b), e também podem ser notadas pequenas diferenças na estrutura por todo o espectro.

As medidas em coincidência se mostraram eficiente em relação ao melhoramento nos limites de detecção para essa amostra de origem geológica, conforme pode ser verificado pela análise do gráfico apresentado na Figura 80.

Para a amostra SRM 2709 foi possível verificar a presença de um maior número de elementos, tanto pela espectroscopia convencional quanto pela espectroscopia em coincidência. Os elementos detectados pela espectroscopia convencional foram o ^{124}Sb (602, 702 e 645 keV), ^{122}Sb (564 keV), ^{115}Cd (336 keV), ^{59}Fe (1099 keV), ^{75}Se (136 e 264 keV), ^{181}Hf (134, 344 e 482 keV), ^{153}Sm (69 e 103 keV) e o ^{46}Sc (889 e 1120 keV). Foram encontrados os mesmos picos quando foi realizada a espectroscopia em coincidência, indicando que a técnica de medidas em coincidência pode ser mais eficaz em amostras geológicas.

Para esse material de referência foi possível realizar fatias em energia para diversas transições gama dos elementos alvo desse estudo, conforme mostrado na Tabela 36. Esse fato aponta que para amostras de origem geológicas as medidas em CINAA podem ser mais eficazes do que quando aplicada em análise de amostras de origem ambiental ou biológica.

A Figura 81a) apresenta o espectro com janela energia de 136 keV do ^{75}Se , onde pode ser verificada a sua transição coincidente de 264 keV, e na Figura 81b) é apresentado o espectro com janela da energia de 264 keV onde pode ser verificada a presença do pico de 136 keV do ^{75}Se , é importante ressaltar que possível realizar a determinação das áreas dos fotopicos do ^{75}Se mesmo com uma baixa taxa de contagem.

Figura 79 – a) espectro obtido por INAA convencional para o material de referência SRM2709; b) espectro obtido por CINAA para o material de referência SRM 2709.

Fonte: autor da tese.

Figura 80 – Comparação entre limites de detecção obtidos pela espectroscopia unidimensional e em coincidência para o material de referência SRM2709.

Fonte: autor da tese.

Tabela 36 – Elementos determinados realizando a janela em energia para o material de referência SRM2709.

Elemento	Energia (keV)	Gate (keV)	Área bruta	Área líquida	Erro área líquida
Sb-124	564	602	598	208	25
	570	602	930	501	32
	605	602	2227	1485	57
	723	602	707	224	34
	644	602	660	188	31
	602	702	289	194	22
	603	645	285	215	19
Sb-122	605	564	421	344	22
Fe-59	191	1099	1271	1090	44
Se-75	264	136	621	335	25
	136	264	877	481	49
Hf-181	133	482.18	1691	1552	41
	133	344.95	547	369	22
	346	134.24	1162	887	40
	482	134.24	2080	1835	46
Sc-46	1120	889	20553	20307	146
	889	1120	19989	19818	142

Os 3 materiais de origem geológica foram irradiados por um período de 2 horas dentro de um mesmo dispositivo de irradiação, e foi possível realizar a determinação da concentração dos e alguns elementos pelas medidas em CINAA utilizando o material de referência SRM2709 como um padrão. Esses resultados são apresentados nas duas subseções seguintes.

6.4 Resultados para a amostra SRM1632 (coal in bituminous)

Para esse material de referência foi possível realizar a concentração de Se realizando as janelas em energia do ^{75}Se (136 e 264 keV). Na Figura 82a) é apresentado o espectro com fatia em energia realizada em 136 keV e na Figura 82b) é apresentado o espectro com fatia em energia em 264 keV.

Verifica-se uma diminuição que o contínuo do espectro para essa região de baixa energia é quase nulo e as áreas determinadas pelo espectro fatiado podem ser verificadas na Tabela 37.

Tabela 37 – área das janelas em energia realizadas para o ^{75}Se do MRC SRM1632D.

Elemento	Energia (keV)	Fatia (keV)	Bg	Área líquida	Erro área líquida
^{75}Se	264	136	5	49,678	7,288
^{75}Se	136	264	9	36,661	6,632

Figura 81 – **a)** espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência SRM2709; **b)** espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência SRM2709.

Fonte: autor da tese.

O tempo de aquisição foi de 3 horas tanto para os dados obtidos por INAA quanto para os dados obtidos por CINAA. A Tabela 38 apresenta uma comparação dos resultados de concentração obtidos para o Se utilizando a CINAA e INAA junto com os valores do certificado desse MRC.

Tabela 38 – Concentração de Se obtida por diferentes metodologias para o MRC SRM1632d.

Metodologia	Janela Energia (keV)	Energia usada (keV)	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
CINAA	136	264	1,93	0,31
CINAA	264	136	1,64	0,32
INAA		136	0,58	0,04
INAA		264	0,71	0,08
Valor certificado	-	-	1,29	0,03

Para esse material de referência verifica-se que os valores obtidos pela espectroscopia

Figura 82 – **a)** espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência SRM1632d; **b)** espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência SRM1632d.

Fonte: autor da tese.

em coincidência ficam mais próximos aos valores do certificado, no entanto os erros relativos são maiores em virtude da menor estatística de contagens.

6.4.1 Resultados para a amostra SRM2704 (Buffalo river sediment).

Para esse material de referência o tempo de aquisição foi 3 horas tanto para a espectroscopia realizada por INAA quanto pela CINAA. Os espectros obtidos pela espectroscopia por INAA e CINAA são apresentados na Figura 83a) e b).

A análise dos gráficos apresentados na Figura 83 evidenciam diferenças na estrutura espectral entre os resultados obtidos por INAA e CINAA, que estão relacionados com a condição de que apenas raios gama que cheguem em ambos os detectores em um intervalo de tempo de 1 ms sejam registrados nas medidas em CINAA.

Para esse material de referência foi possível realizar as fatias em energia para as transições gama de 136 e 264 keV do ^{75}Se e 889 e 1120 keV do ^{46}Sc que cujos espectros são

Figura 83 – **a)** espectro obtido por INAA convencional para o material de referência SRM2704; **b)** espectro obtido por CINAA para o material de referência SRM 2704.

Fonte: autor da tese.

apresentados na Figura 84 85, respectivamente.

Verifica-se que em ambos os espectros apresentados na Figura 84 85 ocorre uma grande diminuição do contínuo do espectro, evidenciando a eficácia das medidas em CINAA na diminuição dos limites de detecção para elementos que apresentem características favoráveis para a aplicação da técnica.

As áreas obtidas com as janelas em energia são apresentadas na Tabela 39

Tabela 39 – Área das transições gama do Se e do Sc obtidas com as janelas em energia para o MRC SRM2704.

Elemento	Energia (keV)	Fatia (keV)	Bg	Área líquida	Erro área líquida
⁷⁵ Se	264	136	42	48,84	8,703
⁷⁵ Se	136	264	24	37,91	7,461
⁴⁶ Sc	1120	889	12	3151,108	56,405
⁴⁶ Sc	889	1120	22	3014,63	55,469

Figura 84 – **a)** espectro com fatia realizada na energia de 136 keV do material de referência SRM2704; **b)** espectro com fatia realizada na energia de 264 keV do material de referência SRM2704.

Fonte: autor da tese.

As concentrações obtidas pela INAA e pela CINAA para os elementos Se e Sc são apresentadas na Tabela 40 juntamente com os valores do certificado.

Tabela 40 – Comparação entre concentrações de elementos determinados por INAA e CINAA.

Elemento	Metodologia	Energia (keV)	Janela (keV)	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
Se	CINAA	264	136	1,147	0,372
	CINAA	136	264	1,286	0,402
	INAA	264	-	1,504	0,172
	INAA	136	-	2,293	0,107
	Certificado	-	-	1,12	0,05
Sc	CINAA	1120	889	11,259	0,333
	CINAA	889	1120	11,305	0,336
	INAA	1120	-	3260,24	231,062
	INAA	889	-	2238,79	100,535
	Certificado	-	-	12	-

Figura 85 – **a)** espectro com fatia realizada na energia de 889 keV do material de referência SRM2704; **b)** espectro com fatia realizada na energia de 1120 keV do material de referência SRM2704.

Fonte: autor da tese.

Os resultados apresentados na Tabela 40 mostram que a CINAA forneceu melhores resultados de concentração em termos de exatidão quando comparados com os resultados pelo INAA.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**