



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO E CÁLCIO EM  
AMOSTRAS BIOLÓGICAS POR ATIVAÇÃO  
COM NÊUTRONS DE 14 MeV**

**JOSÉ ROBERTO BERRETTA**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.

Orientadora:

Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

**São Paulo**

**1995**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO E CÁLCIO EM AMOSTRAS  
BIOLÓGICAS POR ATIVAÇÃO COM  
NÊUTRONS DE 14 MeV**

**JOSÉ ROBERTO BERRETTA**

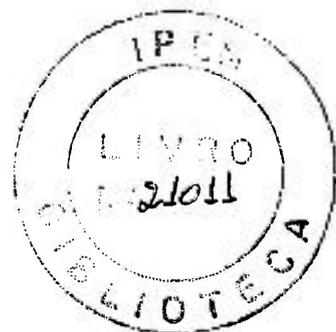
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear.

Orientadora:

Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

**SÃO PAULO**

**1995**



A meus pais,

Edon e Nair

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Em primeiro lugar gostaria de expressar minha gratidão à Dra. Ieda Irma Lamas Cunha pela orientação e oportunidade de trabalharmos juntos.

Ao Sr. Tufic Madi Filho, que acompanhou este trabalho desde o início, pelo incentivo, amizade e sugestões.

Ao Dr. Mauro da Silva Dias pelas sugestões e calibração das fontes.

Ao Sr. Hertz Pasqualetto Chefe do Departamento RO e ao Sr. Roberto Frajndlich Chefe da Divisão ROI pelo apoio dado para a conclusão deste trabalho.

Ao Srs. Antonio Nicolau Newmman e Giovane Queiros pelo projeto do sistema de irradiação pneumático.

À Maria do Carmo da Costa Falcão (Kaká) pela colaboração e amizade.

À Profa. de Marlene Santana pela revisão de português.

Ao Sr. Cilas Cândido dos Santos pela ajuda na parte experimental.

Aos funcionários da biblioteca do IPEN, que sempre me atenderam de forma competente e atenciosa.

E a todos aqueles que não foram citados aqui mas de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

# DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO E CÁLCIO EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS DE 14 MeV.

**José Roberto Berretta**

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de métodos de análise para fósforo e cálcio em amostras biológicas por ativação com nêutrons de 14 MeV, gerados no acelerador Van de Graaff do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

O método de análise estabelecido para o fósforo consistiu na compactação, pesagem, acondicionamento das pastilhas em envoltórios de polietileno e cádmio. As pastilhas foram irradiadas sob um fluxo de nêutrons rápidos durante 5 a 10 minutos. Em seguida as amostras foram contadas no detector HPGe.

A análise de cálcio só foi possível através da irradiação cíclica. As amostras foram irradiadas por 10 minutos e, após um tempo de decaimento de 2 minutos, realizou-se a contagem gama por 10 minutos. Após 2 minutos de decaimento, procedeu-se à nova irradiação. O ciclo de irradiação foi repetido 5 vezes e o espectro de contagem obtido em cada ciclo, foi acumulado em um multicanal.

A variação do fluxo de nêutrons foi acompanhada com um detector de  $\text{BF}_3$  calibrado por meio de folhas de alumínio. Com os espectros gama e as contagens de nêutrons do sistema  $\text{BF}_3$ , foi possível a determinação da quantidade dos elementos fósforo e cálcio nas amostras analisadas. Os métodos estabelecidos foram testados em materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e em amostras comerciais de leite, fertilizante e osso animal.

Os teores de fósforo obtidos nas amostras de referência osso (A3/74) e leite (A-11) foram  $(15,6 \pm 1,8)\%$  e  $(0,9 \pm 0,1)\%$ , respectivamente, sendo concordantes com os

valores certificados de  $(15,5 \pm 0,5)\%$  e  $(0,910 \pm 0,102)\%$ , respectivamente. A análise de cálcio na amostra referência osso (A3/74) apresentou um teor de  $(31,8 \pm 4,1)\%$  sendo concordante com o valor certificado de  $(31,3 \pm 0,3)\%$ .

Foram determinados os limites de detecção para fósforo e cálcio nas amostras analisadas. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade de se usar métodos de análise de fósforo e cálcio por análise por ativação com nêutrons de 14 MeV, como métodos alternativos, quando se desejam resultados rápidos, sem a necessidade de recorrer a métodos químicos laboriosos.

# DETERMINATION OF PHOSPHORUS AND CALCIUM IN BIOLOGICAL SAMPLES BY ACTIVATION WITH 14 MeV NEUTRONS.

**José Roberto Berretta**

## ABSTRACT

The aim of this work is to develop analytical methods for phosphorus and calcium in biological samples by means of activation with 14 MeV neutrons, using the Van de Graaff accelerator from the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

For phosphorus analysis, powder samples were pressed into pellets, weighed, and transferred to polyethylene plastic envelopes. The pellets with cadmium shielding were irradiated under a fast neutron flux for 5 to 10 minutes, and furtherly counted in a HPGe detector for 5 minutes.

Calcium analysis was performed by cyclic irradiation. Samples were irradiated for 10 minutes. After a decay time of 2 minutes, gamma counting was performed for 10 minutes. After a decay time of 2 minutes, a new irradiation was made. The irradiation cycle was repeated 5 times and the counting spectrum obtained in each cycle was accumulated in the multichannel analyser.

The variation of the neutron flux was followed by using a  $\text{BF}_3$  detector calibrated with an aluminium monitor. By means of the gamma spectrum and the neutron counting of the  $\text{BF}_3$  detector it was possible to estimate phosphorus and calcium concentrations in the sample analyzed. The methods were checked in the reference samples from the International Atomic Energy Agency and in commercial samples of powder milk, fertilizer and animal bone.

Phosphorus contents in bone (A3/74) and milk (A-11) reference materials were  $(15.6 \pm 1.8)\%$  and  $(0.9 \pm 0.1)\%$ , respectively. These values are in good agreement to the

certified values ( $15.5 \pm 0.5\%$ ) and ( $0.910 \pm 0.102\%$ ), respectively. Calcium analysis carried out in bone (A3/74) presented a value of ( $31.8 \pm 4.1\%$ ) and the certified value was of ( $31.3 \pm 0.3\%$ ).

Detection limits for phosphorus and calcium were determined in different analyzed samples.

The agreement of the results obtained with the certified values confirmed the suitability of the methods for phosphorus and calcium analysis. The methods are fast and laborious chemical procedures are not required.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	<b>27</b>
2.1 <i>Fonte de nêutrons rápidos</i> .....	27
2.1.1 Acelerador Van de Graaff.....	28
2.1.2 Espectro de nêutrons emitido pela fonte.....	31
2.2 <i>Cálculo da atividade induzida por um fluxo de nêutrons</i> .....	33
2.2.1 Método do padrão externo .....	38
2.2.2 Método do padrão interno.....	39
2.2.3 Monitor de fluxo.....	40
2.2.4 Método do monitor calibrado .....	42
2.3 <i>Análise por ativação cíclica</i> .....	46
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>52</b>
3.1 <i>Equipamentos utilizados</i> .....	52
3.2 <i>Amostras utilizadas</i> .....	53
3.3 <i>Determinação da eficiência de contagem do detector HPGe</i> .....	54
3.4 <i>Auto-absorção</i> .....	59
3.5 <i>Calibração do detector de BF<sub>3</sub></i> .....	60
3.6 <i>Procedimento de análise</i> .....	62

3.6.1	Preparação das amostras .....	62
3.6.2	Posicionamento da amostra no Van de Graaff.....	63
3.6.3	Posicionamento da amostra no detector .....	64
3.6.4	Análise do fósforo.....	65
3.6.5	Irradiação cíclica para a análise do fósforo.....	67
3.6.6	Análise do cálcio.....	69
3.6.7	Análise do branco .....	70
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>71</b>
4.1	<i>Análise do fósforo</i> .....	72
4.1.1	Matriz osso .....	72
4.1.2	Matriz leite.....	74
4.1.3	Matriz fertilizante .....	75
4.1.4	Irradiação cíclica para a determinação do fósforo .....	76
4.2	<i>Análise do cálcio</i> .....	77
4.3	<i>Análise do magnésio</i> .....	78
<b>5</b>	<b>DISCUSSÕES E CONCLUSÃO .....</b>	<b>79</b>
APÊNDICE 1	Reações utilizadas neste trabalho para a determinação do fósforo, cálcio e magnésio e seus respectivos parâmetros nucleares.....	88
APÊNDICE 2	Cálculo da área do foto-pico .....	89
APÊNDICE 3	Projeto do sistema pneumático de irradiação de amostras.....	92
APÊNDICE 4	Curvas das secções de choque para as reações utilizadas neste trabalho .....	96
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na biosfera, o fósforo é um elemento raro na sua composição elementar, embora presente em todos os seres vivos. A falta de fósforo no solo limita a produtividade agrícola. No Brasil, 90% das terras apresentam baixos teores de fósforo disponível, chegando a valores menores que 10 ppm em algumas regiões<sup>1</sup>.

Devido a sua utilização cada vez maior na agropecuária e às reduzidas quantidades das reservas mundiais, alguns autores acreditam que o crescimento da população mundial estaria limitado ao esgotamento das jazidas de fósforo, com o conseqüente comprometimento na produção de alimentos<sup>1</sup>.

O metabolismo humano e dos animais mamíferos são semelhantes. Os íons de cálcio, magnésio e fósforo são fundamentais e atuam sempre em conjunto, interagindo na concentração do outro e vice-versa.

O magnésio e o fósforo estão presentes no citoplasma, em que muitas das reações celulares dependem da presença dos fosfatos orgânico e inorgânico. Sua participação no metabolismo energético celular constitui-se na mais importante destas reações (fosforilação).

O cálcio encontra-se amplamente difundido no organismo pelos órgãos e tecidos, desempenhando funções importantes. Este elemento, necessário na coagulação normal do sangue, está presente na formação da trombina. Também é de extrema importância na contração dos músculos, na função miocárdica, na excitabilidade neuromuscular normal e transmissão de impulsos nervosos, na ativação de diversas enzimas e na secreção e liberação de diversos hormônios<sup>2</sup>.

Nos mamíferos, a maior parte do cálcio, magnésio e fósforo do corpo está no esqueleto (Tabela 1.1) que, além de proporcionar apoio mecânico, serve como reservatório destes minerais.

Os ossos, embora possam parecer estáticos, sofrem renovação contínua para se adaptarem ao esforço mecânico e para o fornecimento de cálcio, magnésio e fósforo ao metabolismo<sup>3</sup>.

Tabela 1.1 - Distribuição de cálcio, magnésio e fosfato no corpo de um adulto<sup>4</sup>.

Compartimento	Cálcio (g)	Magnésio (g)	Fosfato (g)
Ossos e dentes	1300	14	600
Líquido extracelular	1	0,3	0,2
Células	7	12	100

A resistência do osso depende:

- a) da matriz orgânica, responsável por regular e distribuir o componente inorgânico e pela reabsorção e formação da matriz óssea, remodelando o osso de acordo com a atividade física;
- b) do material inorgânico, constituído essencialmente por pequenos cristais de hidroxiapatita. A estrutura da hidroxiapatita é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; e os ossos contêm cerca de 85% do fósforo e 98% do cálcio do corpo. Existe um intercâmbio diário de cerca de 25 a 110 mg do cálcio do osso e o  $\text{Ca}^{2+}$  ionizado no soro<sup>3</sup>.

Uma disfunção da glândula paratireóide provoca a descalcificação dos ossos a fim de manter a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  no soro podendo provocar a formação de cálculos renais<sup>4</sup>. A biópsia óssea pode ajudar a diagnosticar doenças como a osteomalácia aguda (ossos moles), osteogênese imperfeita (ocorre acima de 55 anos causando dores, imobilidade e calcificação de tecidos moles), fibrogênese óssea imperfeita, Doença de Paget atípica (remodelação óssea desordenada) e osteosporose juvenil, raquitismo provocado pela falta de vitamina D, entre outras<sup>4</sup>.

Em relação à nutrição animal de gado, a importância do cálcio e fósforo é igual à nutrição humana, diferindo quanto à origem destes elementos na alimentação diária.

O gado retira estes elementos principalmente do pasto, que por sua vez também necessita de cálcio e fósforo, retirando-o do solo. Portanto, para um rebanho saudável e produtivo é imprescindível que solo, pasto e gado estejam bem supridos destes dois elementos.

Três fatores são fundamentais para a nutrição animal, a saber:

- a) ingestão suficiente de cálcio e fósforo. O excesso ou a deficiência de um elemento podem influenciar na utilização do outro;
- b) proporção racional de ambos: a relação Ca/P torna-se importante. Essa proporção varia de animal para animal, podendo chegar a 10/1<sup>2</sup>.
- c) Presença da vitamina D. De nada serve os dois primeiros itens sem a presença da vitamina D, que promove a absorção do cálcio e fósforo participando no processo de mineralização dos ossos.

A perda do apetite está associada à deficiência de fósforo mais severa, causando a redução do rendimento dos animais de corte e o aumento da idade de abate. A falta deste elemento na alimentação pode levar o animal a ingerir ossos, madeira, roupas e outros objetos estranhos<sup>5</sup>.

Durante a gestação e a lactação da vaca produtora de leite, é normal que parte do cálcio e fósforo tenha origem no esqueleto; isto não traz problemas fisiológicos para o animal, uma vez que as reservas devem ser restauradas entre as gestações, desde que a alimentação do animal contenha cálcio e fósforo em quantidades balanceadas, caso contrário a mãe e a sua cria podem sofrer conseqüências, tais como a produção de leite declinar gradativamente nas sucessivas lactações, abreviando a vida produtiva do animal<sup>2</sup>. A baixa fertilidade do gado brasileiro está associada a forrageiras deficientes de fósforo que provocam o atraso no desenvolvimento dos órgãos genitais e a ausência ou ciclo irregular do cio<sup>5</sup> (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 - Relação das funções e deficiências do cálcio e fósforo no animal<sup>5</sup>.

Funções do Cálcio	Funções do Fósforo
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formação essencial do esqueleto;</li> <li>• coagulação normal do sangue;</li> <li>• ação sobre o ritmo cardíaco;</li> <li>• excitabilidade neuromuscular;</li> <li>• permeabilização da membrana;</li> <li>• secreção de hormônios;</li> <li>• moderação do equilíbrio iônico, entre sódio e potássio;</li> <li>• secreção normal do leite;</li> <li>• ganho de peso e eficiência alimentar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Participa do processo de digestão da celulose em animais ruminantes;</li> <li>• formação essencial do esqueleto;</li> <li>• manutenção da pressão osmótica e equilíbrio ácido-básico;</li> <li>• transmissão genética e controle do metabolismo celular, como componente dos ácidos nucleicos;</li> <li>• secreção normal do leite;</li> <li>• ganho de peso e eficiência alimentar;</li> <li>• funções metabólicas variadas:               <ul style="list-style-type: none"> <li>-<i>utilização da energia</i>: os carboidratos, tais como a glicose, são absorvidos no intestino como compostos fosforilado. A glicose GP e a triose-P são intermediárias vitais no metabolismo energético;</li> <li>-<i>formação dos fosfolipídeos</i>: necessários para a absorção, movimentação, deposição e utilização das gorduras;</li> <li>-<i>formação de proteína e do metabolismo dos aminoácidos</i>;</li> <li>-<i>componente ou ativador de sistemas enzimáticos</i>.</li> </ul> </li> </ul>
Deficiência de Cálcio	Deficiência de Fósforo
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fraturas ósseas;</li> <li>• crescimento retardado;</li> <li>• baixa produção de leite;</li> <li>• tetania. (Irritabilidade do sistema neuro-muscular).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Redução no ganho de peso;</li> <li>• redução da produção láctea;</li> <li>• redução da conversão alimentar;</li> <li>• fraturas ósseas;</li> <li>• debilidade orgânica geral;</li> <li>• baixa reprodutibilidade do rebanho. Cerca de 31% das causas da infertilidade bovina no Brasil estão associadas à deficiência de fósforo na alimentação.</li> </ul>

O fósforo para a planta é considerado um macronutriente, que tem participação estrutural no armazenamento e fornecimento de energia, na fotossíntese, na biossíntese do amido e na formação de gorduras<sup>1</sup>. A falta de fósforo na planta ocasiona pouco crescimento, atraso no florescimento, com a conseqüente diminuição do número de frutos e sementes, entre outros<sup>1</sup>.

O cálcio na planta tem importante função estrutural e atua no controle de pH, além de ser indispensável à germinação do pólen. A sua falta afeta o crescimento da raiz, não dando sustentação adequada, podendo levar a planta à morte, provocar baixa frutificação, produção de frutos anormais e pequena produção de sementes mesmo com flores normais<sup>1</sup>.

Nos últimos anos o interesse nutricional de alguns elementos têm aumentado, principalmente para aqueles cuja a falta ou excesso está relacionado à ocorrência de doenças.

É fundamental para esses estudos conhecer a concentração de elementos tais como o fósforo e cálcio entre outros. Existe o interesse na determinação desses elementos no leite, devido ao seu papel fundamental na alimentação humana. Assim, torna-se necessária a utilização de métodos de determinação destes elementos de forma rápida e precisa.

O método a ser empregado em tal determinação irá depender do tipo da matriz, do teor de fósforo e cálcio na amostra e do tempo gasto na análise. Dentre os métodos usados para análise destes elementos, os mais comuns são: gravimétrico, titrimétrico, colorimétrico, radiorreagente e análise por ativação. A absorvometria de fóton e a tomografia computadorizada são usadas para determinar a densidade óssea, como métodos *in vivo*.

Dentre os métodos viáveis para a determinação do fósforo, está a análise por ativação, que se desenvolveu praticamente junto com a energia nuclear. Os primeiros trabalhos a este respeito foram publicados por G. Hevesy e H. Levy, ainda na década de 30<sup>6</sup>.

O princípio da análise por ativação está em expor o material a ser analisado a um bombardeio de partículas carregadas, fótons ou nêutrons, de tal maneira que ocorra a formação de núcleos radioativos por meios de reações nucleares. A medida da radiação emitida por estes núcleos irá permitir análises qualitativas e quantitativas dos elementos presentes na amostra.

Por ser uma análise que se baseia em reações nucleares, não se podem obter informações a respeito da forma química em que se encontram os elementos presentes na amostra, porém os núcleos, por apresentar propriedades extremamente características, fazem da análise por ativação um método analítico de alta sensibilidade para determinar elementos traços<sup>6</sup>.

As partículas carregadas mais usadas em análise por ativação são: prótons, dêuterons,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  (partícula  $\alpha$ ).

A análise por ativação por partículas carregadas é realizada com a utilização de grandes aceleradores, e o resultado da análise depende de fatores como a energia da partícula incidente, corrente do feixe e do tipo de partícula acelerada. Não são todos os tipos de material que podem ser expostos a feixes de partículas carregadas, pois ocorre sempre um virtual aquecimento da amostra podendo danificá-la se não dispor de um sistema de refrigeração adequado. Este fato faz com que seja necessário um tratamento

especial na preparação da amostra, como também às vezes se devem projetar suportes de irradiação para cada tipo de material a ser analisado.

A técnica comparativa tem sido usada em quase todas as irradiações por análise por ativação. Nesta técnica, a amostra e o padrão devem ser irradiados sob a mesma intensidade de feixe, porém é muito difícil de se conseguir o mesmo fluxo de íons em todos os pontos da amostra e do padrão, pois o fluxo pode estar sujeito a variações. Além disto, o padrão com teor conhecido do elemento que se deseja determinar deve ser feito do mesmo material da amostra, uma vez que o freamento que a partícula sofre no alvo e no padrão está diretamente relacionado com a composição química da amostra e do padrão. Quando isto não é possível, uma série de experimentos deve ser realizada para padronizar as irradiações<sup>7</sup>.

*POLAND et al.*<sup>8</sup> estudaram o uso das partículas carregadas para a determinação de fósforo e concluíram que a reação  $^{31}\text{P}(\alpha,n)^{34\text{m}}\text{Cl}$  foi a mais apropriada, quanto ao aspecto de maior sensibilidade. *KORMALI et al.*<sup>9</sup> determinaram o fósforo em várias matrizes utilizando esta reação e medindo a radiação gama emitida pelo  $^{34\text{m}}\text{Cl}$ , fazendo previamente separação química em algumas matrizes em que interferentes estavam presentes.

Outro tipo de análise por ativação pode ser realizado através da exposição da amostra a um fluxo de fótons, produzidos em aceleradores de elétrons, através do efeito de Bremsstrahlung, o qual produz fótons de alta energia que induz a reações nucleares. Em geral, o fóton deve ter energia superior a 7 MeV para provocar reação nuclear, a secção de choque para essa reação de ativação é muito pequena, da ordem de alguns milibarns ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

O fósforo pode ser determinado via reação  $^{31}\text{P}(\gamma, n)^{30}\text{P}$ , sendo o  $^{30}\text{P}$  um emissor  $\beta^+$ . Alguns elementos presentes na amostra podem sofrer ativação junto com o elemento que se deseja determinar e eventualmente emitir o mesmo tipo de radiação e de energia. Todos os elementos emissores  $\beta$  ou gama serão considerados interferentes para a determinação do fósforo. Isto ocorre com os emissores  $\beta$  pois o espectro contínuo da radiação  $\beta$  emitido pelo núcleo dificulta a discriminação de dois emissores quando estes estão presentes na mesma amostra.

Na irradiação de ativação com fótons, algumas reações com nêutrons podem ser induzidas, devido à emissão de nêutrons provenientes das reações da radiação gama de alta energia com os materiais estruturais do acelerador. A presença deste fluxo de nêutrons dificulta a análise do ponto de vista da formação de interferentes<sup>10</sup>.

A ativação das amostras também pode ser feita com nêutrons. O nêutron, por ser uma partícula que não possui carga, pode facilmente, com pouca energia cinética, provocar reações nucleares formando núcleos ativos que irão decair emitindo uma radiação característica.

Os tipos de reações com nêutrons são:  $(n, \gamma)$ ;  $(n, \alpha)$ ;  $(n, p)$ ;  $(n, n)$ ;  $(n, n')$ ;  $(n, 2n)$ ; etc. Estas reações são dependentes da energia do nêutron incidente e das características do núcleo alvo. Dentre estas reações, a de maior interesse é aquela que produz como produto da reação um radioisótopo que ao decair emitirá um fóton, o qual será detectado em um detector apropriado e, após análise criteriosa, será identificado o elemento que originou o núcleo radioativo.

A probabilidade de ocorrer uma reação nuclear chama-se secção de choque, e esta varia em função da energia do nêutron. Desta forma, para uma dada energia do nêutron e para um dado elemento, pode-se ter várias reações nucleares produzindo diferentes radionuclídeos, algumas destas têm maior probabilidade de ocorrer do que para outras.

Os nêutrons são classificados de acordo com a sua energia cinética como térmicos, epitérmicos e rápidos. Os nêutrons térmicos que estão em equilíbrio com a energia de agitação térmica dos átomos do meio têm energia em torno de 0,025 eV. Os epitérmicos abrangem uma faixa de energia de 0,1 a 1000 eV e os rápidos são os nêutrons com energia superior a 1 keV.

Os térmicos e os epitérmicos interagem com a matéria, de modo geral, por espalhamento elástico (n,n) ou por captura radioativa (n, $\gamma$ ); já os nêutrons rápidos, principalmente por espalhamento inelástico (n,n') ou por emissão de partículas carregadas pelo núcleo composto, por exemplo (n,p); (n, $\alpha$ ); (n,2n), etc. A Tabela 1.3 relaciona as energias dos nêutrons com as reações mais prováveis<sup>11</sup> para núcleos intermediários, ( $25 > A > 80$ ) e núcleos pesados ( $A > 80$ ), onde  $A$  é o número atômico do elemento.

Partícula incidente	Núcleos intermediários				Núcleos pesados			
	n	p	$\alpha$	d	n	p	$\alpha$	d
Energia da partícula incidente I. Baixa: 0-1 kev	n (el.) $\gamma$ (res.)				$\gamma$ n (el.) (res.)			
II. Intermediária: 1-500 kev	n (el.) $\gamma$ (res.)	n $\gamma$ $\alpha$ (res.)	n $\gamma$ p (res.)	p n	n (el.) $\gamma$ (res.)			
III. Alta: 0.5-10 Mev	n (el.) n (incl.) $\alpha$ p (res. para energias menores)	n p (incl.) $\alpha$ (res. para energias menores)	n p $\alpha$ (incl.) (res. para energias menores)	p n pn 2n	n (el.) n (incl.) p $\gamma$	n p (incl.) $\gamma$	n p $\gamma$	p n pn 2n
IV. Muito alta: 10-50 Mev	2n n (incl.) n (el.) p np 2p $\alpha$ $\alpha$ três ou mais par-tículas	2n n p (incl.) np 2p $\alpha$ três ou mais par-tículas	2n n np 2p $\alpha$ (incl.) três ou mais par-tículas	p 2n pn 3n d (incl.) trítions três ou mais par-tículas	2n n (incl.) n (el.) p pn 2p $\alpha$ três ou mais par-tículas	2n n p (incl.) np 2p $\alpha$ três ou mais par-tículas	2n n p np 2p $\alpha$ (incl.) três ou mais par-tículas	p 2n np 3n d (incl.) trítions três ou mais par-tículas

Tabela 1.3 - Reações mais prováveis com núcleos intermediários e pesados<sup>11</sup>.

em que:

el.= reação elástica

inel.= reação inelástica

res.= reação de ressonância

De modo geral, o comportamento da secção de choque total para um núcleo varia com o inverso da energia do nêutron ( $1/E$ ) para energias menores, passando por uma região de ressonância e decrescendo continuamente a valores da ordem de milibarns com o aumento da energia do nêutron incidente<sup>12</sup> (Figura 1.1).

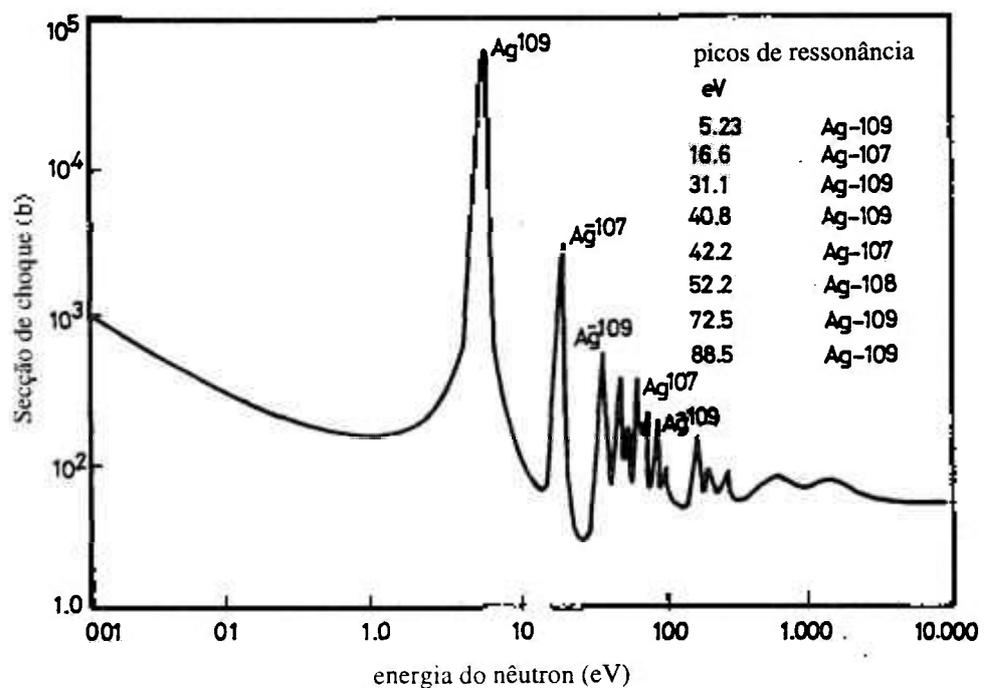


Figura 1.1 - Variação típica da secção de choque de um núcleo em função da energia do nêutron incidente mostrando os picos de ressonância dos isótopos 107 e 109 da prata<sup>12</sup>.

O núcleo do reator é a fonte de nêutrons térmicos mais intensa de que se dispõe, porém o espectro de energia é contínuo apresentando três regiões que podem ser comparadas a uma curva Maxwelliana, para energias térmicas, a uma curva que segue a lei do inverso da energia  $1/E$ , para energias

epitérmicas, e a um espectro de Watt para energias maiores até 20 MeV (Figura 1.2).

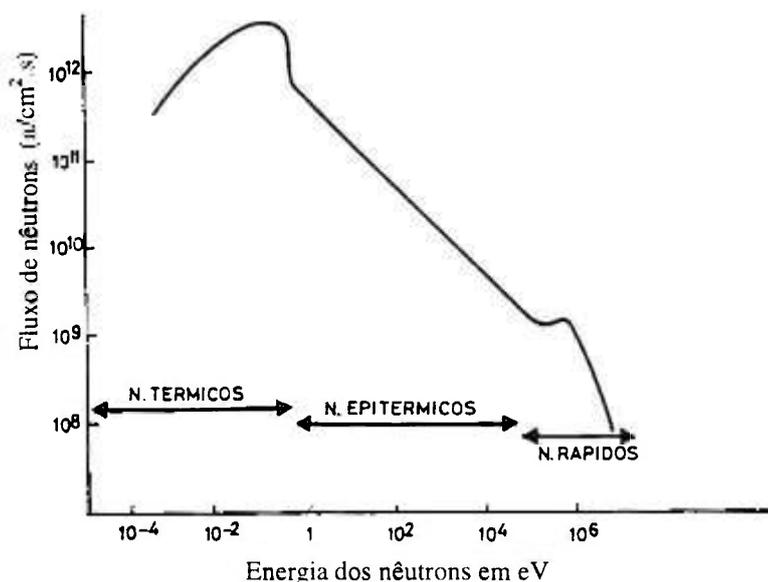


Figura 1.2 - Espectro de nêutrons de um reator térmico<sup>12</sup>.

Durante as décadas de 50 e 60, houve grande proliferação de reatores de pesquisa. Este fato, associado a descobertas dos detectores cintiladores, aumentou a sensibilidade e a seletividade da radiação detectada, surgindo logo em seguida os analisadores multicanais, o que resultou em melhor caracterização da energia gama emitida pelos radioisótopos<sup>13</sup>.

Na década de 70, a técnica de análise por ativação com nêutrons foi estimulada com o surgimento dos detectores semicondutores de germânio e o desenvolvimento da eletrônica nuclear e conseqüentemente a utilização de computadores na análise de dados rotineiros.

A necessidade da atualização de dados nucleares permitiu grande aprimoramento da análise por ativação, tornando-se uma técnica aplicada em muitos campos da ciência. Devido à sua característica não-destrutiva e multielementar, tornou-se uma poderosa ferramenta de análise.

A determinação de fósforo pela análise por ativação pode ser realizada através da irradiação com nêutrons produzidos em reator.

O  $^{31}\text{P}$ , elemento estável, é encontrado na natureza com abundância isotópica de 100%. Quando submetido a um fluxo neutrônico, o  $^{31}\text{P}$  pode sofrer vários tipos de reação nuclear como por exemplo,  $(n,\alpha)$  e  $(n,\gamma)$ , dependendo da energia do nêutron incidente e da secção de choque da reação.

Quando em uma amostra estão presentes elementos próximos da tabela periódica, podem ocorrer reações que produzem o mesmo elemento radioativo da reação usada para determinar o elemento em questão. Quando isto ocorre, diz-se que estes elementos presentes na amostra são interferentes para a análise. Como exemplo, na determinação do  $^{31}\text{P}$  através da reação  $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$  com nêutrons térmicos, o  $^{32}\text{S}$  produz  $^{32}\text{P}$  através da reação  $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$  e o  $^{35}\text{Cl}$ , através da reação  $^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{32}\text{P}$ ; enxofre e cloro são interferentes na determinação do fósforo. O interferente pode ser também qualquer elemento que emite um fóton de energia igual ou próxima do fóton emitido pelo elemento em análise.

Uma análise criteriosa da secção de choque, da abundância isotópica e da matriz fornecem parâmetros para avaliação da extensão da interferência de um determinado elemento na análise.

Para o  $^{31}\text{P}$ , a secção de choque para nêutrons térmicos para a reação  $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$  é de 0,172 b, sendo o  $^{32}\text{P}$  um emissor  $\beta^-$  de meia-vida de 14,3 dias<sup>14</sup>. O  $^{32}\text{P}$  pode ser detectado por meio de um detector Geiger-Müller, porém este não discrimina a energia da partícula incidente e na irradiação da amostra, além do  $^{32}\text{P}$ , formam-se outros emissores  $\beta$  que são interferentes na análise deste radionuclídeo.

Um recurso muito comum para se determinar o fósforo nas amostras irradiadas é o de aguardar o decaimento de possíveis interferentes emissores  $\beta$  e  $\gamma$ , e só então proceder à contagem acompanhando a curva de decaimento, de maneira a verificar se o decaimento do radioisótopo detectado coincide com a meia-vida do  $^{32}\text{P}$ . Em amostras de osso, o tempo de espera pode chegar a 15 dias, o que prolonga em muito o tempo final da análise<sup>15</sup>.

Outro recurso para a análise do fósforo é o de se fazer uma separação química na matriz, eliminando assim os possíveis interferentes e só então proceder à contagem do  $^{32}\text{P}$ . O inconveniente em se efetuar uma separação química é o de ter um processo químico laborioso e distinto para cada matriz irradiada, o que faz com que a quantidade disponível da amostra para a análise nem sempre seja suficiente, como no caso de biópsia em animais.

Outra possibilidade de análise do fósforo é aproveitar o fluxo de nêutrons rápidos do espectro do reator e proceder à análise pela reação  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ , contando-se o  $^{28}\text{Al}$  que é um emissor gama de 1778 keV, decaindo com meia-vida de 2,24 minutos<sup>16</sup>. Esta análise tem algumas limitações; segundo *ALFASSI e LAVI*<sup>16</sup>, só é viável quando a relação P/Al for

superior a 10:1, porque o alumínio é um interferente pela reação com nêutrons térmicos e epitérmicos  $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ .

A meia-vida do  $^{28}\text{Al}$  limita o tempo de manuseio, de irradiação e contagem. Além disto são produzidos, durante a irradiação, outros radioisótopos (principalmente emissores  $\beta^+$  e  $\beta^-$ ) provenientes de reações com nêutrons térmicos e epitérmicos. Amostras com alta atividade não são convenientes quando se deseja fazer espectrometria gama com detector de germânio.

A análise por ativação com nêutrons rápidos também pode ser efetuada em um gerador de nêutrons, do tipo Van de Graaff, no qual por meio de uma reação de fusão  $\text{T}(d,n)^4\text{He}$  são produzidos nêutrons monoenergéticos de 14 MeV de energia.

A primeira vantagem desta análise, em relação à realizada em reator, é que com nêutrons de 14 MeV a secção de choque para a ativação dos elementos é, em geral, baixa para esta energia. Este fato, aliado ao espectro de energia dos nêutrons, diminui a formação de interferentes na amostra. Do ponto de vista analítico, torna-se mais fácil o exame dos elementos formados, pois apresenta um espectro gama mais simples, aumentando a possibilidade da análise não-destrutiva. Além disto, os radioisótopos formados pela ativação com nêutrons rápidos têm em geral meia-vida mais curta que os formados pela ativação com nêutrons térmicos. Isto é importante nas análises de amostras biológicas, em que são necessárias análises rápidas para o diagnóstico de doenças.

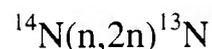
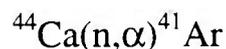
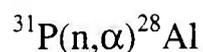
Nas irradiações com nêutrons rápidos produzidos em geradores, dois fatores influenciam a precisão e exatidão da análise e o limite de detecção, a saber:

- a) baixo fluxo de nêutrons (máximo de  $10^9$  a  $10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>.s, fluxo de nêutrons rápidos) em comparação com o fluxo obtido em reatores ( $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s, fluxo de nêutrons térmicos);
- b) flutuação do fluxo durante as irradiações.

Vários trabalhos foram realizados empregando a análise por ativação com nêutrons rápidos produzidos num acelerador em várias matrizes e para diversas finalidades.

Para a determinação de fósforo, utilizando a reação  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ , IRIGARAY *et al.*<sup>17</sup> analisaram fósforo, cálcio e nitrogênio em biópsias de ossos antes de uma análise histológica, usando nêutrons rápidos produzidos por um gerador.

As reações usadas por este trabalho foram:



A estratégia das irradiações foi:

40 minutos de irradiação

1 minuto de decaimento

4 minutos de contagem do  $^{28}\text{Al}$

1 minuto para a coleta de dados  
 40 minutos de contagem do  $^{41}\text{Ar}$   
 2 minutos para a coleta de dados  
 40 minutos de contagem do  $^{13}\text{N}$

A determinação simultânea do fósforo, cálcio e do nitrogênio nas amostras de tecido ósseo, possibilitou avaliar as fibras proteicas, sendo de ajuda para o conhecimento da evolução mineral no corpo, em virtude da idade e de uma determinada terapêutica.

O autor também fez um estudo de possíveis interferentes nas reações monitoradas.

*CHINDHADE et al.*<sup>18</sup> determinaram a quantidade de fósforo e flúor em ossos encontrados em escavações arqueológicas usando nêutrons rápidos. Um gerador de nêutrons de 14 MeV e um sistema pneumático de transporte de amostras foram utilizados para a irradiação das amostras e um detector de NaI para a contagem da radiação gama emitida. O fluxo de nêutrons foi monitorado utilizando-se o método do monitor interno, onde o monitor de nêutrons foi misturado na amostra em forma de pó. A razão entre as contagens e massa de monitor e amostra são iguais (Equação 1.1), a menos de uma constante  $K_n$  que reúne todas as constantes como secção de choque, eficiência do detector, etc.

$$W_n = K_n \frac{C_n}{C_m} W_m \quad (1.1)$$

em que:

$W_n$  = massa do fósforo ou do flúor a ser determinada na amostra.

$W_m$  = massa do monitor de nêutrons que foi misturada à amostra.

$C_n$  = contagem do fotopico correspondente ao fósforo ou ao flúor.

$C_m$  = contagem do fotopico correspondente ao monitor de nêutrons.

A constante  $K_n$  foi determinada irradiando previamente amostras com quantidades de fósforo e flúor conhecidas junto com o monitor de fluxo de nêutrons.

As reações utilizadas por *CHINDHADE et al* estão apresentadas na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Reações utilizadas no trabalho de *CHINDHADE et al.*<sup>18</sup>

Reação	$T_{1/2}$	$E_\gamma$
$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$	2,31 min	1780 keV
$^{19}\text{F}(n,p)^{19}\text{O}$	29,1 s	197 keV
$^{138}\text{Ba}(n,2n)^{137m}\text{Ba}$ (monitor interno)	2,55 min	662 keV

Os fósseis, por estar em contato com o solo, apresentam uma elevada quantidade de Si, que é um interferente na determinação do fósforo devido à reação  $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ . No trabalho de *CHINDHADE et al.*<sup>18</sup> a

determinação da massa de fósforo foi corrigida monitorando-se a formação do  $^{29}\text{Al}$  (emissor gama de energia 1280 keV) formado a partir do  $^{29}\text{Si}$ , por meio da reação  $^{29}\text{Si}(n,p)^{29}\text{Al}$ . O  $^{29}\text{Si}$  é um isótopo natural de 4,67% de abundância isotópica.

O trabalho mostra que, através da relação F/P encontrada em ossos arqueológicos de um mesmo sítio, é possível determinar a idade relativa destes ossos. Isto se deve à similaridade do raio iônico do flúor e dos íons de fósforo presentes nos ossos enterrados que, com o tempo, trocam o fósforo com o flúor na molécula de hidroxiapatita.

*WOITTIEZ e DAZ*<sup>19</sup> analisaram cálcio, fósforo e flúor em amostras de ossos com nêutrons rápidos utilizando um gerador de nêutrons Sames e um sistema de transferência pneumático. A monitoração do fluxo de nêutrons foi realizada utilizando uma câmara de fissão previamente calibrada. As amostras foram contadas em um detector NaI para a determinação do flúor e fósforo e um detector de Ge(Li) para o cálcio.

Nesse trabalho, o tempo de irradiação foi de 15 minutos e de 200 segundos o tempo de contagem para a determinação de fósforo. Após 10 minutos de decaimento para eliminar os interferentes, foi realizada a medida da radioatividade do potássio-44 (200 segundos de contagem) para a determinação do cálcio. Para determinar os limites de detecção, foram utilizados padrões da Agência Internacional de Energia Atômica, (AIEA). As reações usadas por *WOITTIEZ e DAZ*<sup>19</sup> estão relacionadas na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 - Reações utilizadas no trabalho de *WOITTIEZ e DAZ*<sup>19</sup>.

Reação	T <sub>1/2</sub>	Energia $\gamma$	Limite de detecção para amostras de 500 mg
$^{44}\text{Ca}(n,p)^{44}\text{K}$	22,15 min	1157 keV	30 $\mu\text{g}$
$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$	2,24 min	1779 keV	1 mg
$^{19}\text{F}(n,2n)^{18}\text{F}$	109,7 min	$\beta^+$ (511 keV)	120 $\mu\text{g}$

*PEPELNIK*<sup>20</sup> avaliou as possíveis reações nucleares que podem ocorrer ao se utilizarem nêutrons rápidos produzidos por um gerador de nêutrons de alto fluxo, por meio da ativação cíclica. Este método de irradiação consiste em irradiar uma amostra várias vezes, acumulando o espectro de contagem das irradiações.

A análise por ativação cíclica em conjunto com o alto fluxo obtido pelo gerador possibilitou o aumento do limite de detecção de 79 elementos. Durante as irradiações, o fluxo de nêutrons foi monitorado por meio de um “long-counter” acoplado a um multicanal em modo de “multi-scaler”.

*MADI e CUNHA*<sup>21</sup> determinaram o teor de fósforo em ossos usando nêutrons rápidos de 14 MeV. As irradiações foram efetuadas utilizando padrões certificados da AIEA. Foram usados dois métodos para o cálculo do teor de fósforo: o primeiro consistiu em calcular diretamente a atividade da amostra usando uma curva bem determinada da eficiência do sistema de contagem; o segundo, em normalizar os valores das atividades obtidos para cada amostra para um mesmo fluxo e uma mesma massa de

amostra irradiada. A amostra e o padrão foram irradiados separadamente e contados logo em seguida do término da irradiação em um detector Iodeto de Sódio (NaI). Os resultados obtidos foram comparados com os valores certificados apresentando desvio de 3,71% para o primeiro método e de 0,5% para o segundo em relação ao teor certificado.

*BEJARANO*<sup>22</sup> determinou fósforo em kiwicha, (tipo de cereal consumido no Perú), usando nêutrons rápidos produzidos em um acelerador com fluxo de  $10^9$  n/cm<sup>2</sup>.s, através da reação  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ . Após 5 minutos de irradiação e 30 segundos de decaimento as amostras foram contadas em um sistema de NaI tipo poço por 10 minutos. Um sistema pneumático foi usado para o transporte das amostras. Os resultados foram comparados com amostras referência de cereais da AIEA.

*WASEK et al.*<sup>23</sup> determinaram simultaneamente os macronutrientes N, P, K em plantas usando as reações  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ ,  $^{39}\text{K}(n,2n)^{38}\text{K}$  e  $^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$ . A precisão obtida para as análises foi de 7% para a determinação de fósforo, 15% para o potássio e de 12% para o nitrogênio.

*DE BRUIN*<sup>13</sup> comparou várias técnicas de análise espectrométrica de alta seletividade para elementos traços quanto a sua exatidão, sensibilidade, caráter multielementar, tamanho e tipo da amostra, informação de distribuição, aplicação rotineira, tempo de análise, acessibilidade e custos de análise. Nesse trabalho, o autor evidencia o caráter analítico do método da análise por ativação com nêutrons, apontando vantagens e desvantagens em comparação com os outros métodos.

Como vantagens, têm-se:

- a) alta precisão;
- b) alta exatidão;
- c) capacidade multielementar, a qual pode-se obter informações de vários elementos em uma única irradiação;
- d) pode ser aplicado em amostras sem tratamento prévio, tais como: pré-concentração ou destruição da amostra.

Como desvantagens, têm-se:

- a) o método é insensível ao tipo de composição química, pois a técnica se utiliza de propriedades nucleares. Além disto, a matriz pode emitir alto nível de radiação;
- b) é necessária a utilização de equipamentos, nem sempre disponíveis, como reatores e geradores de nêutrons.

No presente trabalho, determinou-se o teor de fósforo em matrizes de osso, leite e fertilizante e de cálcio em matrizes de osso, utilizando-se o método instrumental de análise por ativação com nêutrons rápidos gerados em um acelerador Van de Graaff, do laboratório de experimentação nuclear, anexo ao reator IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (IPEN).

As reações utilizadas neste trabalho para a determinação de cálcio e fósforo com nêutrons de 14 MeV estão indicadas na Tabela 1.6. Os valores das constantes nucleares escolhidas para a elaboração deste trabalho foram recomendadas em publicações da AIEA<sup>14</sup> visto a discrepância de valores encontrados na literatura<sup>16, 18, 19</sup>.

Para as irradiações, optou-se em compactar as amostras e irradiá-las dentro de uma caixa de cádmio para evitar eventuais reações interferentes com nêutrons termalizados no ambiente.

As amostras, depois de irradiadas, foram transportadas imediatamente para o sistema de contagem, constituído de um detector de germânio de alta pureza de 115 cm<sup>3</sup> de volume. Este detector foi escolhido devido a sua alta resolução e por apresentar elevada relação sinal: radiação de fundo. O baixo fluxo neutrônico, normalmente apresentado com o uso do gerador Van de Graaff, foi superado neste trabalho, quando necessário, irradiando-se várias vezes a mesma amostra e acumulando os espectros das contagens (irradiação cíclica).

O fluxo de nêutrons incidente na amostra foi medido por meio de um monitor de fluxo, do tipo BF<sub>3</sub>, calibrado em comparação com o fluxo obtido na ativação de uma folha de alumínio de 99,999% de pureza. As variações de fluxo durante as irradiações foram acompanhadas pelo sistema do BF<sub>3</sub> para posterior correção da atividade da amostra.

Tabela 1.6 - Reações utilizadas neste trabalho para a determinação do cálcio e fósforo e suas respectivas reações interferentes<sup>20, 14</sup>.

Reação <sup>14</sup>	$\sigma$ (mb)	$T_{1/2}$	$E_{\gamma}$ (keV)	Reações Interferentes <sup>20</sup>	$\sigma$ (mb)
$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$	106	2,25 min	1779,0	$^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$	265
$^{44}\text{Ca}(n,p)^{44}\text{K}$	40	22,17 min	1157,0	$^{45}\text{Sc}(n,2p)^{44}\text{K}$	0,025
$^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$	176	14,97 h.	1368,5	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	2,9
$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	71	9,47 min	843,7	$^{30}\text{Si}(n,\alpha)^{27}\text{Mg}$	70
(monitor de nêutrons)			1014,43		
$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	117	14,97 h.	1368,5	$^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$	176 <sup>14</sup>
(monitor de nêutrons)			2754,9	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	2,9

O método foi otimizado para cada matriz estudada, de maneira a não desgastar o alvo de trítio desnecessariamente e a obter a resposta da análise o mais rápido possível e com boa estatística para as determinações de fósforo e cálcio nas matrizes.

A precisão e a exatidão do método foram testadas em materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (osso AIEA A-3/74 com 15,5% de fósforo e 31,3% de cálcio e leite em pó AIEA A-11 com 0,91% de fósforo).

Foram determinados os limites de detecção para o fósforo e para o cálcio nas matrizes estudadas.

Considerando as dificuldades que ocorrem na determinação do fósforo através da análise por ativação quando se empregam os nêutrons produzidos no reator, este trabalho procurou desenvolver métodos alternativos de análise, utilizando os nêutrons rápidos produzidos em um gerador, que pudessem ser rotineiramente empregados nas análises de fósforo e cálcio, para os casos de pesquisas em nutrição animal e de diagnósticos de doenças ósseas. Por esta razão, é apresentado um pré-projeto para a instalação de um sistema pneumático de irradiações, que irá possibilitar a análise de muitos elementos que são de difícil detecção com uma única irradiação e, conseqüentemente, melhorar os limites de detecção.

No Capítulo 2, são descritos os equipamentos usados na parte experimental, como o acelerador, o sistema de contagem gama, sistema de contagem de nêutrons, entre outros. São considerados também alguns métodos de determinação e monitoração do fluxo de nêutrons e algumas expressões matemáticas do método de análise por ativação cíclica de nêutrons que foi usado nas irradiações de amostras a fim de melhorar o limite de detecção para o cálcio.

No Capítulo 3, descrevem-se todo o procedimento experimental, referente às determinações de cálcio e fósforo. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nas análises efetuadas.

No Capítulo 5, apresentam-se a análise dos dados obtidos, os limites de detecção para as matrizes usadas, a conclusão do trabalho, ressaltando as potencialidades do método e trabalhos futuros.

## 2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 2.1 *Fonte de nêutrons rápidos*

Teoricamente qualquer tipo de partícula pesada possuindo carga, e com energia cinética suficiente, pode penetrar no núcleo, produzir uma reação nuclear e emitir nêutrons como produto. Para que tal reação ocorra, a partícula carregada deve ser acelerada até adquirir energia cinética suficiente para romper a barreira de potencial devido às forças de repulsão coulombianas e excitar o núcleo alvo.

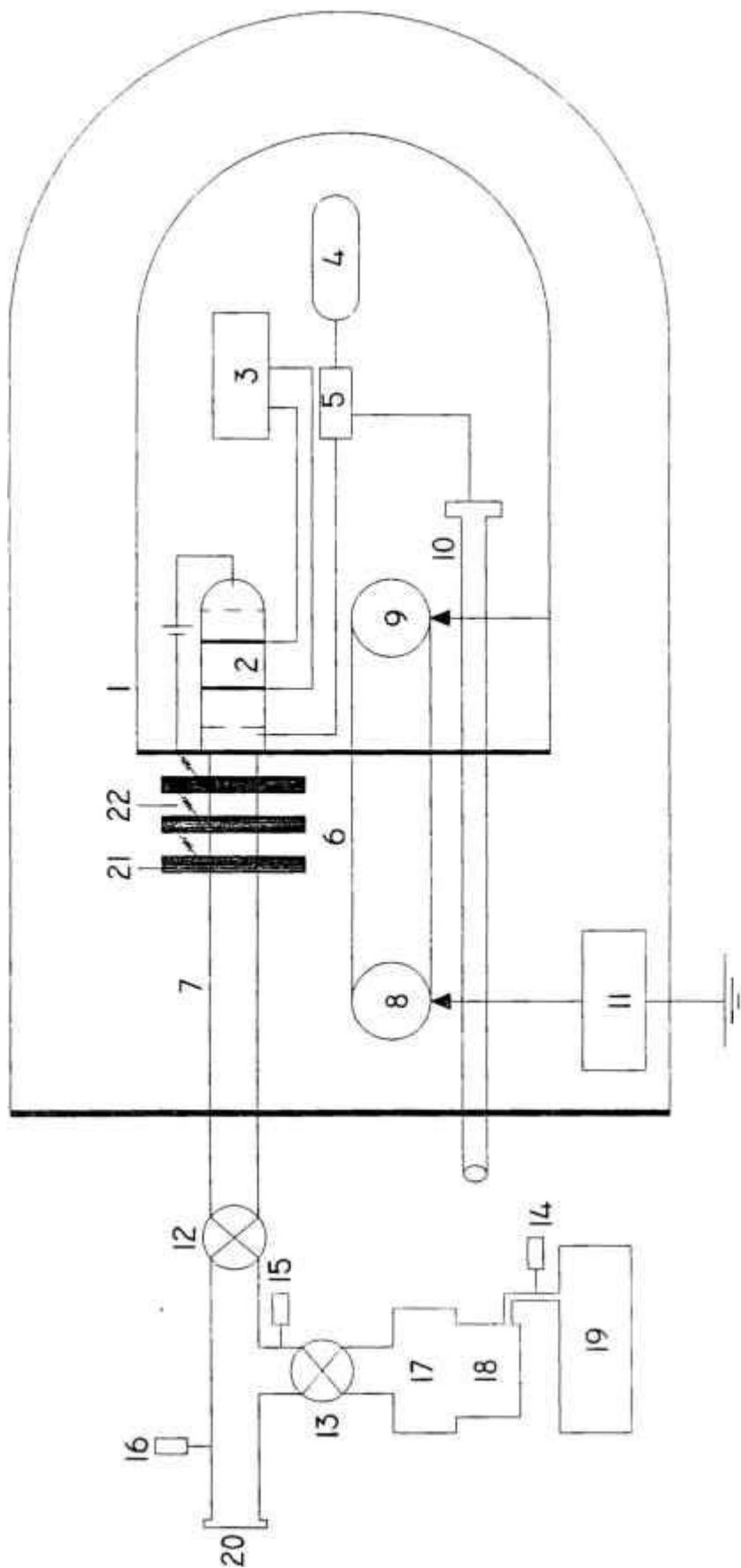
Os núcleos mais leves, por possuir barreiras de potencial mais baixas, são os alvos mais usados para produzir nêutrons rápidos, pois as partículas não necessitam de muita energia para penetrar no núcleo. Das reações nucleares com partículas carregadas, a que produz nêutrons rápidos, com maior rendimento, é a  $T(d,n)^4\text{He}$ , na qual um íon de deutério, o dêuteron, é acelerado e incide em um núcleo alvo de trítio, produzindo reação que libera 17,6 MeV de energia, a qual é dividida entre o nêutron, que carrega aproximadamente 14 MeV, e a partícula  $\alpha$ .

A reação  $T(d,n)^4He$  é exoenergética, o que significa que não existe um limiar de energia para que o dêuteron induza a reação, porém o íon deve ter no mínimo energia cinética suficiente para vencer a barreira coulombiana e penetrar no núcleo. Este aspecto fez com que pequenos aceleradores de íons pesados fossem utilizados para produzir nêutrons rápidos. Estes aceleradores também são conhecidos como geradores de nêutrons. Dentre estes, destaca-se o Van de Graaff.

### 2.1.1 Acelerador Van de Graaff

O IPEN possui um acelerador do tipo Van de Graaff, modelo PN-400, construído pela High Voltage em 1963. O acelerador esquematizado na Figura 2.1 consiste em uma carapaça metálica (1), mantida em alta tensão por uma correia sem-fim de borracha especial que permanece em movimento e tem a finalidade de “drenar” os elétrons livres da carapaça para o terra (6), deixando-a carregada positivamente. O potencial da carapaça depende da quantidade da carga elétrica transportada pela correia e do isolamento elétrico entre a carapaça de alta tensão e o terra.

Internamente à carapaça, existe um cilindro de gás deutério que supre (4), através de uma válvula termomecânica (5), o gás a ser ionizado na fonte de íons que está localizada na base do terminal de alta



em que:

- |                                    |                                     |                                      |                              |
|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 1 - Carapaça de alta tensão;       | 7 - tubo de vóo                     | 13 - válvula gaveta                  | 19 - bomba de vácuo mecânica |
| 2 - fonte de íons;                 | 8 - motor de acionamento da correia | 14 - sensor de pré-vácuo             | 20 - alvo de trítio          |
| 3 - oscilador de rádio frequência; | 9 - gerador elétrico                | 15 - sensor de alto vácuo            | 21 - anéis de aceleração     |
| 4 - cilindro de gás deutério;      | 10 - bastião de controle            | 16 - sensor de alto vácuo            | 22 - resistências de 1,5 Ohm |
| 5 - válvula termomecânica;         | 11 - fonte de alta tensão           | 17 - armadilha de nitrogênio líquido |                              |
| 6 - correia sem-fim;               | 12 - válvula gaveta                 | 18 - bomba de vácuo difusora         |                              |

Figura 2.1 - Diagrama geral do acelerador Van de Graaff.

tensão (2). Na fonte de íons, o gás deutério é ionizado por um oscilador de rádio-freqüência de 100 MHz. O plasma resultante é concentrado por um campo magnético fornecido por quatro imãs e extraído da fonte de íons para o tubo de aceleração, por meio de uma tensão positiva aplicada entre o eletrodo da fonte de íons e a base do terminal de alta tensão. O dêuteron ao ser extraído do interior da carapaça de alta tensão é acelerado gradativamente no tubo de aceleração em que a tensão da carapaça é distribuída entre os anéis de aceleração ligados em série por meio de resistências de 1,5 Gohm (7).

Para permitir o livre percurso do dêuteron entre a fonte de íons e o alvo de trítio, o tubo de vôo é mantido sob vácuo, da ordem de  $10^{-6}$  Torr, por meio de um sistema de vácuo constituído de bomba rotatória (19) e bomba difusora (18).

A energia que o dêuteron adquire vai depender do potencial acumulado na carapaça de alta tensão. No acelerador do IPEN esta energia pode chegar até 400 keV.

O alvo usado como fonte de nêutrons contém cerca de 11 Ci de atividade de trítio depositado numa fina camada de titânio (20) e este por sua vez é depositado sobre uma base de cobre de 0,3 mm de espessura e 28,5 mm de diâmetro, adquirido da Amershaw.

### 2.1.2 Espectro de nêutrons emitido pela fonte.

Os dêuterons, ao colidir com o alvo de trítio, emitem nêutrons rápidos de forma praticamente isotrópica. O número total de nêutrons emitido por unidade de tempo depende da energia do dêuteron incidente, da quantidade de trítio depositado no alvo e da quantidade de íons que se choca contra o alvo. O feixe, ao incidir no alvo, induz uma corrente elétrica devido ao choque dos íons positivos de deutério no alvo metálico. Esta corrente pode ser medida colocando-se um microamperímetro entre o alvo e o terra. No gerador Van de Graaff do IPEN, esta corrente pode chegar a  $150\mu\text{A}$ , indicando uma produção de nêutrons de  $1,5 \times 10^{10}$  n/s. Na Figura 2.2 está representada a produção de nêutrons em função da energia do feixe de dêuterons por  $\mu\text{A}$  de corrente incidente no alvo de trítio.

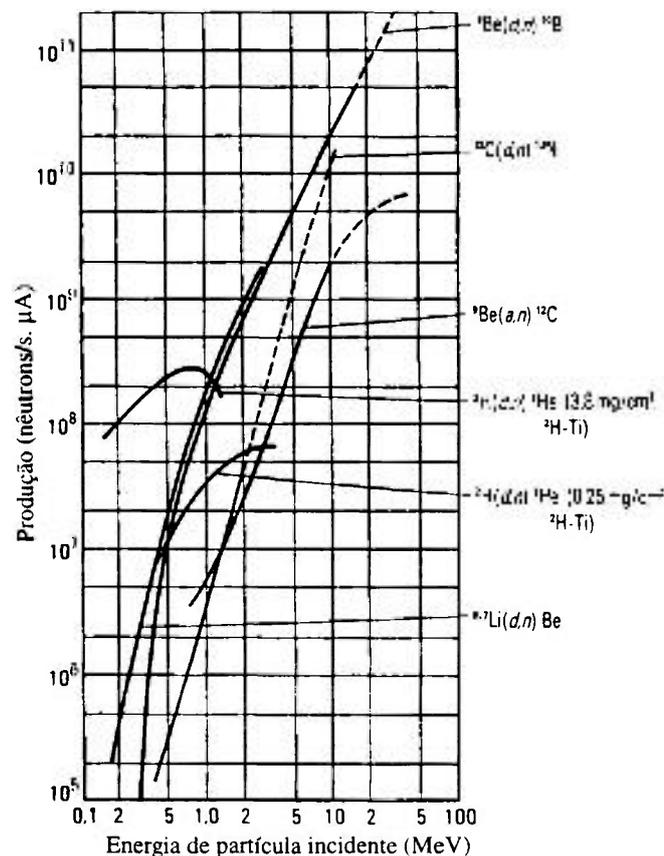


Figura 2.2 - Produção de nêutrons em relação à energia da partícula incidente<sup>24</sup>.

A energia do nêutron vai depender da energia do dêuteron incidente no alvo de trítio e do ângulo que este sai em relação ao feixe de dêuterons. A cinemática da produção do nêutron é mostrada na Figura 2.3 para o sistema de referência do laboratório.

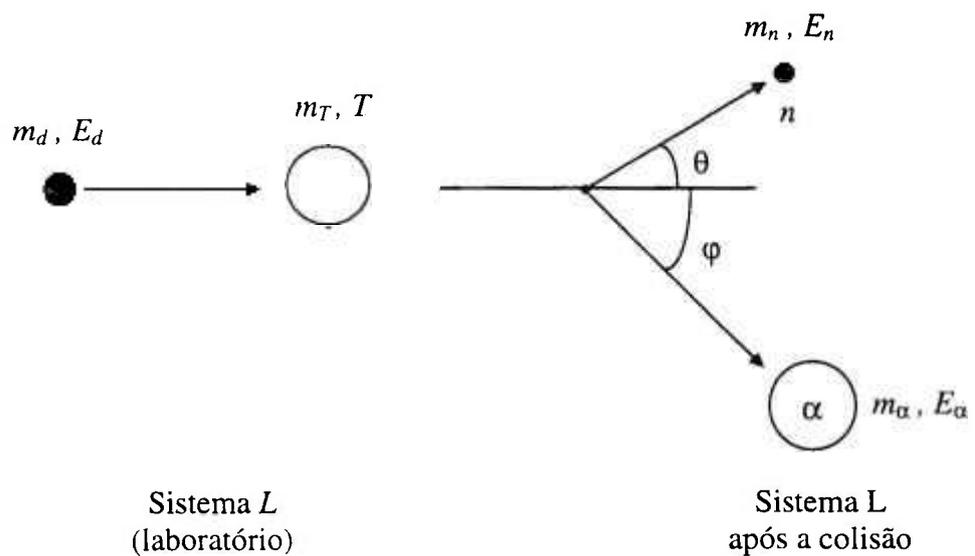


Figura 2.3 - Cinemática da reação de produção do nêutron.

A partícula  $d$  com massa de repouso  $m_d$  e energia  $E_d$  é acelerada contra um núcleo alvo  $T$  com massa de repouso  $m_T$  que se encontra em repouso. Como resultado é formado um núcleo composto, emergindo em seguida um nêutron  $n$  com massa de repouso  $m_n$  e energia  $E_n$  com um ângulo  $\theta$  em relação ao eixo de incidência da partícula  $d$  e uma partícula  $\alpha$  com massa de repouso  $m_\alpha$  e energia  $E_\alpha$ .

Para partículas não relativísticas e de acordo com as leis de conservação de energia e de momento linear, a energia do nêutron  $E_n$

emergente da reação depende: da energia  $E_d$  de bombardeamento da partícula incidente e do ângulo de saída  $\theta$ . A relação da energia do nêutron com o ângulo de saída é mostrada na Figura 2.4<sup>14</sup>.

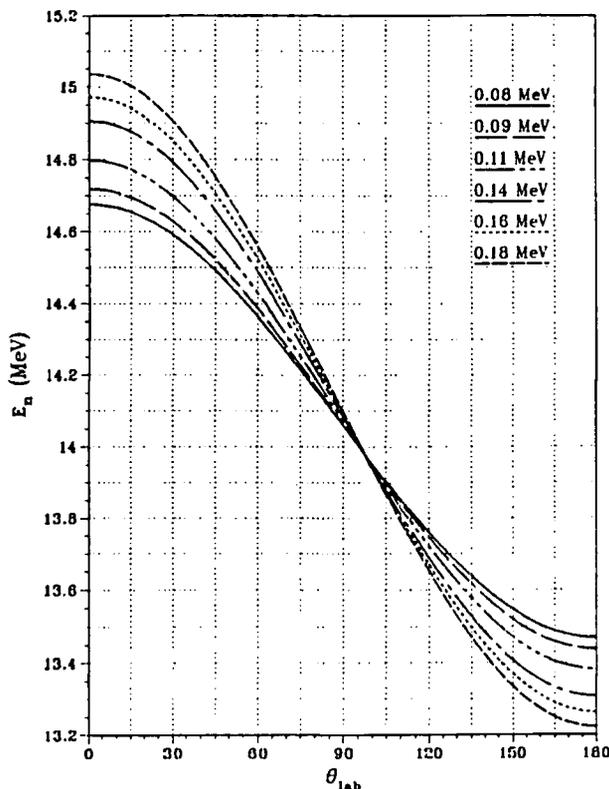


Figura 2.4 - Energia do nêutron em relação ao ângulo de incidência do feixe de íons de deutérios para energias de 80 keV a 180 keV para o sistema de referência de laboratório<sup>14</sup>.

## 2.2 Cálculo da atividade induzida por um fluxo de nêutrons

A equação geral que fornece a atividade de uma amostra exposta a um determinado tempo a um fluxo de nêutrons é bem conhecida na literatura<sup>12, 25</sup>, e é dada por:

$$A_0 = \frac{N\phi\sigma mf F(1 - e^{-\lambda t_i})}{M} \quad (2.1)$$

em que:

$A_0$  = atividade absoluta da amostra irradiada em Becquerel (Bq)

ao final da irradiação;

$N = 6,02 \times 10^{23}$  (n° de Avogadro);

$\phi$  = fluxo de nêutrons em nêutrons/cm<sup>2</sup>.s;

$\sigma$  = secção de choque para a reação em cm<sup>2</sup>;

$m$  = massa da amostra em gramas;

$f$  = fração do isótopo que irá sofrer ativação;

$F$  = fração do elemento que irá sofrer a ativação quando o alvo é um composto químico;

$\lambda$  = constante de desintegração do radionuclídeo formado calculado como  $\ln 2/T_{1/2}$ ;

$t_i$  = tempo de irradiação;

$M$  = massa atômica do elemento.

Se um intervalo de tempo decorrer entre o final da irradiação e o início da contagem, a variação da atividade da amostra irá seguir a lei do decaimento radioativo, logo a correção para o decaimento radioativo será:

$$A = A_0 e^{-\lambda t_e} \quad (2.2)$$

em que:

$A$  = atividade da amostra após um tempo de decaimento  $t_e$ ;

$t_e$  = tempo de decaimento entre o final da irradiação e o início da contagem.

Portanto, das Equações 2.1 e 2.2, a atividade da amostra, após um intervalo de tempo  $t_e$  entre o fim da irradiação e o começo da contagem, é dada pela Equação 2.3.

$$A = \frac{N\phi\sigma mf F(1 - e^{-\lambda t_i})(e^{-\lambda t_e})}{M} \quad (2.3)$$

A atividade  $A$  da amostra é determinada por meio de um sistema de contagem com eficiência de detecção para a radiação bem determinada e usando a Equação 2.4.

$$A = \frac{C_{obs} \lambda}{\epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_c})} \quad (2.4)$$

em que:

$C_{obs}$  = contagem registrada no sistema de detecção;

$\epsilon$  = eficiência de detecção da radiação gama para a energia observada;

$f_{\gamma}$  = intensidade da radiação gama emitida;

$t_c$  = tempo de contagem.

A Equação 2.4 é usada para determinar a atividade de uma amostra que decai significativamente durante o tempo de contagem, como mostra a Figura 2.5.

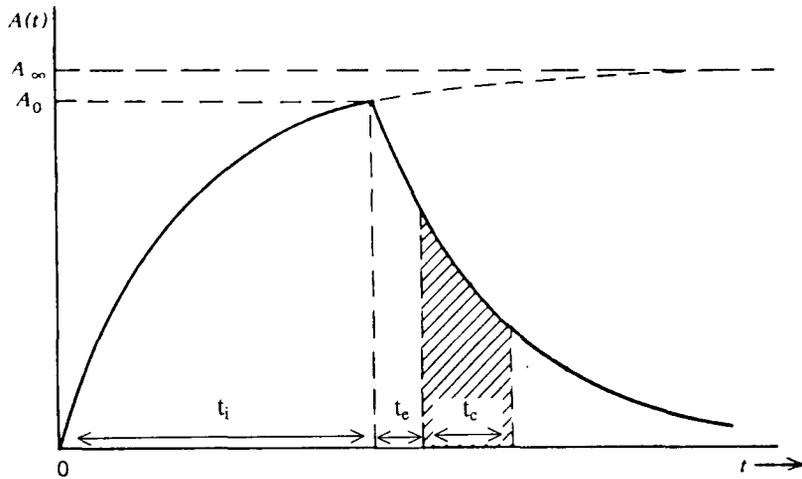


Figura 2.5 - Decaimento de uma amostra durante a contagem

em que:

$A_{\infty}$  = Atividade saturada quando  $t_i$  tende a infinito.

Substituindo a Equação 2.4 na 2.3, e isolando a fração do elemento no composto (F), obtém-se a Equação 2.5.

$$F = \frac{C_{\text{obs}} M \lambda}{N \phi \sigma m f \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i}) (e^{-\lambda t_e}) (1 - e^{-\lambda t_c})} \quad (2.5)$$

Nas irradiações de amostras biológicas ou de compostos químicos complexos, a determinação da fração  $F$  facilita a interpretação dos resultados das irradiações de amostras com massas diferentes.

Para a determinação de  $F$ , por meio da Equação 2.5, o fluxo de nêutrons  $\phi$  deve ser conhecido ou determinado e os demais parâmetros são tabelados  $(N, \sigma, \lambda, M, f, \gamma)$ , conhecidos  $(m, f, t_i, t_e, t_c)$ , ou característicos do equipamento usado para a detecção da radiação ( $\epsilon$ ).

A Equação 2.5 é válida quando as amostras são submetidas a um fluxo de nêutrons constante durante a irradiação, quando o tempo de irradiação é pequeno comparado com a meia vida do elemento formado ou quando se usa um monitor de fluxo que produz um radioisótopo com igual meia-vida do elemento formado na amostra.

Durante a irradiação de uma amostra no Van de Graaff, o fluxo de nêutrons varia devido a fatores tais como queima do alvo, variação da intensidade do feixe de dêuterons, qualidade do vácuo, geometria do feixe focado no alvo e distribuição não uniforme do trítio no alvo.

A flutuação do fluxo deve ser considerada quando se deseja uma boa precisão na análise e uma correção se torna necessária quando são analisados elementos de meia-vida curta. Sob estes aspectos, a irradiação de uma amostra e de um padrão, nas mesmas condições de fluxo, em irradiações simultâneas ou em irradiações consecutivas, é muito difícil de ser conseguida. Para tornar possível a análise, é necessária uma cuidadosa monitoração do fluxo neutrônico. Desta forma, durante o desenvolver deste trabalho, foram estudados alguns métodos, sugeridos em literatura<sup>12, 26, 27</sup>, de

análise por ativação que utilizam artifícios que contornam este problema de flutuação de fluxo durante as irradiações.

A seguir, são descritos os métodos utilizados na literatura, para o caso de ativação com nêutrons rápidos.

### 2.2.1 Método do padrão externo

Neste método um padrão com quantidades conhecidas de seus constituintes é irradiado junto com a amostra a ser analisada. Em geral, usam-se padrões que contenham o mesmo material da amostra.

O procedimento de análise é simples, a amostra e o padrão são irradiados simultaneamente, ficando expostos às mesmas condições de flutuação de fluxo e, em seguida, são contados em um detector apropriado. A massa é determinada fazendo a relação das atividades de amostra e padrão. Aplicando a Equação 2.3, tem-se que a razão das respectivas atividades fica reduzida à Equação 2.6.

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad (2.6)$$

em que:

$A_a$  = atividade da amostra;

$A_p$  = atividade do padrão;

$m_a$  = massa do elemento na amostra;

$m_p$  = massa do elemento no padrão.

As atividades do padrão e da amostra, podem ser substituídas por contagens registradas no detector, quando amostra e padrão são medidos no mesmo sistema de contagem.

Apesar de ser um procedimento simples, existem alguns inconvenientes que limitam a utilização do método. Caso a meia-vida do elemento formado seja muito curta, é necessária a utilização de dois sistemas de detecção da radiação para que a contagem da amostra e padrão seja feita simultaneamente.

### 2.2.2 Método do padrão interno

Este método é uma variante do anterior. Consiste em irradiar uma mistura homogênea de amostra e padrão, que contém um elemento com uma meia-vida próxima à meia-vida do elemento em análise na amostra<sup>27</sup>.

A razão das contagens da amostra e padrão resulta na Equação 2.7.

$$\frac{m_a}{C_a} = \alpha \frac{m_m}{C_m} \quad (2.7)$$

em que:

$C_a$  = contagem da amostra;

$C_m$  = contagem do monitor;

$\alpha$  = fator que reúne todas as constantes físicas e nucleares dos dois elementos a ser irradiados;

$m_a$  = massa da amostra;

$m_m$  = massa do monitor.

A constante  $\alpha$  pode ser determinada, irradiando-se previamente uma mistura de compostos conhecidos dos dois elementos a ser analisados na amostra e padrão.

Apesar de se mostrar um bom método, não é muito conveniente usá-lo, devido à necessidade de misturar amostra e padrão, inutilizando assim a amostra para posterior análise para confirmar os resultados ou para ser analisada por outro método, além de ser necessário o preparo de um conjunto amostra-monitor para cada elemento que se deseja determinar.

### **2.2.3 Monitor de fluxo.**

O alumínio é um material com dados nucleares bem conhecidos e freqüentemente usado como monitor para medida de fluxo de nêutrons rápidos<sup>28</sup>.

O alumínio tem duas reações com nêutrons rápidos, indicadas na Tabela 2.1, que podem ser usadas para monitorar o fluxo em irradiações de amostras que produzem radioisótopos de meia-vida curta, e para reações que produzem radioisótopos de meia-vida longa<sup>28</sup>.

Tabela 2.1 - Reações do alumínio com nêutrons de 14 MeV<sup>14</sup>.

Reação	$\sigma$ (mb)	$T_{1/2}$
$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	$117 \pm 2$	14,97 horas
$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	$71 \pm 8$	9,47 min

A folha de alumínio pode ser irradiada faceada com a amostra, e ao final da irradiação a amostra e monitor são levados ao sistema de contagem para determinação de suas respectivas contagens. A partir da contagem de um dos dois radioisótopos formados na folha de alumínio, e dos demais parâmetros conhecidos da Equação 2.4, determina-se o valor da atividade do sódio ou magnésio. A seguir, por meio da Equação 2.3, conhecendo-se a massa do alumínio como também as constantes físicas e nucleares, tais como tempo de irradiação, tempo de decaimento, secção de choque, chega-se ao valor do fluxo de nêutrons incidente  $\phi$ . Este valor de fluxo por sua vez será usado para a determinação da fração F do elemento na amostra analisada, por meio da Equação 2.5.

O inconveniente deste método é que os monitores de alumínio fornecem o fluxo integrado durante a irradiação, não informando

sobre a flutuação do fluxo de nêutrons. A flutuação de nêutrons, durante a irradiação, induz uma variação na atividade da amostra e do monitor de maneira diferenciada, devido às respectivas constantes de decaimento do radioisótopo na amostra e no monitor.

#### **2.2.4 Método do monitor calibrado**

Este método utiliza um detector de nêutrons para acompanhar toda a flutuação neutrônica durante a irradiação. Com o detector previamente calibrado por meio de um monitor de fluxo, é possível fazer as devidas correções. É importante o acompanhamento do fluxo quando estão sendo irradiadas amostras que formam radioisótopos de meia vida-curta e quando o tempo de irradiação é maior que a meia-vida do elemento que se deseja determinar.

O método constitui-se em duas fases distintas:

- a) calibração do detector  $\text{BF}_3$ ;
- b) acompanhamento da produção de nêutrons durante a irradiação, através do detector  $\text{BF}_3$  calibrado.

Para a calibração do detector  $\text{BF}_3$ , pode-se utilizar o alumínio, pois possui duas reações nucleares com nêutrons rápidos e com meias-vidas distintas (Tabela 2.1).

Durante a irradiação da folha de alumínio, o sistema de detecção de nêutrons (detector  $\text{BF}_3$ ) acompanha toda a variação temporal de

fluxo, registrando em um analisador multicanal (MCA), que funciona em modo de multiscaler (MCS) (Figura 2.6).

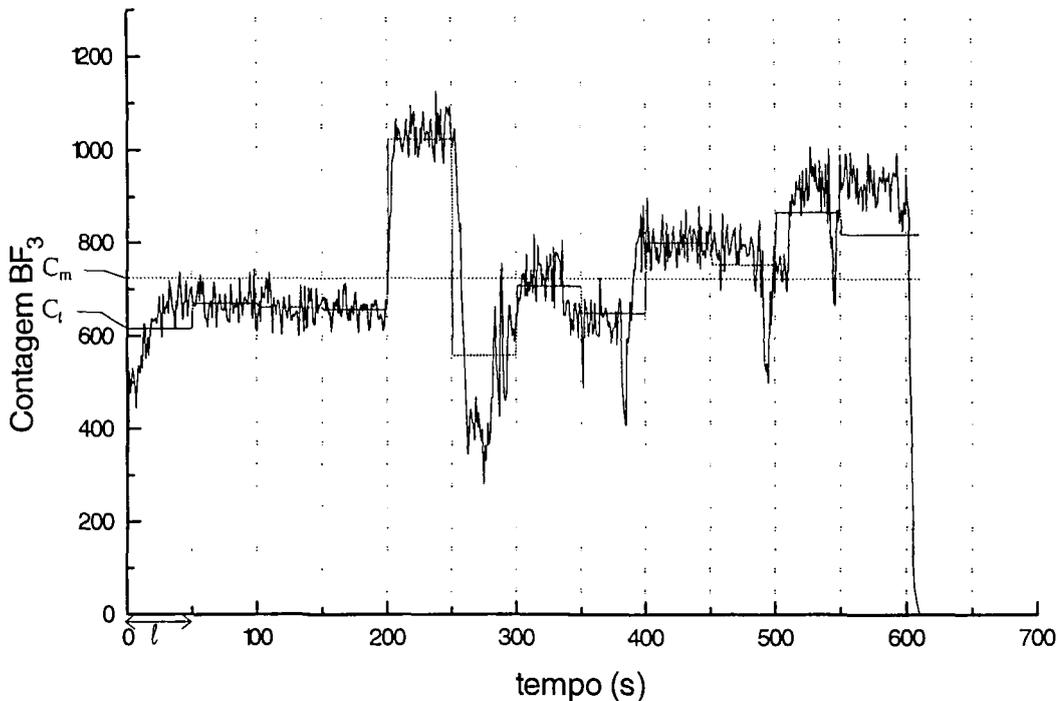


Figura 2.6 - Espectro do detector  $\text{BF}_3$  dividido em intervalos

em que:

$C_m$  = Contagem média da irradiação,

$C_l$  = contagem média no intervalo  $l$ .

Este modo de funcionamento do MCA consiste em acumular os pulsos provenientes do  $\text{BF}_3$  em um intervalo de tempo e registrá-los em um canal. Os pulsos do intervalo de tempo seguinte são registrados no canal posterior e assim sucessivamente até o final da irradiação.

Efetuando-se a medida da contagem do monitor de alumínio, determina-se a atividade do  $^{24}\text{Na}$  por meio da Equação 2.4 e depois substitui-se o valor da atividade na Equação 2.3 para obtermos o fluxo  $\phi$ . Este fluxo  $\phi$  representa um fluxo médio ( $\phi_m$ ) e este corresponde a uma contagem média registrada no sistema  $\text{BF}_3$  ( $C_m$ ), ou seja, o fluxo de nêutrons é diretamente proporcional às contagens registradas no detector, como mostra a Equação 2.8.

$$\phi_m = \kappa C_m \quad (2.8)$$

em que:

$\phi_m$  = fluxo médio de nêutrons durante a irradiação;

$C_m$  = contagem média registrada no detector  $\text{BF}_3$ ;

$\kappa$  = constante de proporcionalidade.

Com a relação direta de contagem e fluxo, pode-se determinar o fluxo que incide sobre uma amostra instante a instante, fazendo a relação da contagem do intervalo  $\ell$  ( $C_\ell$ ), com a contagem média  $C_m$  e depois multiplicando por  $\phi_m$ . O fluxo de nêutrons no intervalo  $\ell$  ( $\phi_\ell$ ) será:

$$\phi_\ell = \frac{C_\ell}{C_m} \phi_m \quad (2.9)$$

em que:

$C_\ell$  = contagem média do sistema  $\text{BF}_3$  no intervalo  $\ell$ .

Com o fluxo de nêutrons de cada intervalo, é possível, através da Equação 2.3, calcular a atividade da amostra ao final da irradiação, considerando cada intervalo como uma irradiação independente e somando as atividades parciais de cada intervalo, como mostra a Equação 2.10.

$$A = \frac{N \sigma m f F (1 - e^{-\lambda t_i}) \sum_{l=1}^n \phi_l e^{-\lambda t_{e_l}}}{M} \quad (2.10)$$

em que:

A = atividade da amostra após tempo de espera  $t_e$  entre o fim da irradiação no intervalo  $l$  e o começo da contagem no sistema de detecção gama.

Dentre esses quatro métodos citados, no presente trabalho optou-se em utilizar o método do monitor de fluxo calibrado para monitorar o fluxo de nêutrons.

A partir das Equações 2.10 e 2.4, o cálculo da fração do elemento que sofre ativação (F) é feito por meio da Equação 2.11.

$$F = \frac{C_{\text{obs}} \lambda M}{N m \sigma f \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c}) \sum_{l=1}^n \phi_l e^{-\lambda t_{e_l}}} \quad (2.11)$$

Na qual é levado em conta a contribuição do fluxo, no intervalo  $\ell$ .

### 2.3 *Análise por ativação cíclica*

Esta técnica consiste basicamente em irradiar e contar uma amostra várias vezes, mesmo antes do decaimento radioativo do elemento em análise. A reirradiação da amostra é feita em intervalos de tempo pequenos, acumulando a contagem obtida nos sucessivos ciclos. A Figura 2.7 mostra a evolução da atividade de um radioisótopo durante o processo de irradiação.

As vantagens da análise por ativação cíclica em relação à análise por ativação convencional são melhor estatística de contagem e melhor limite de detecção.

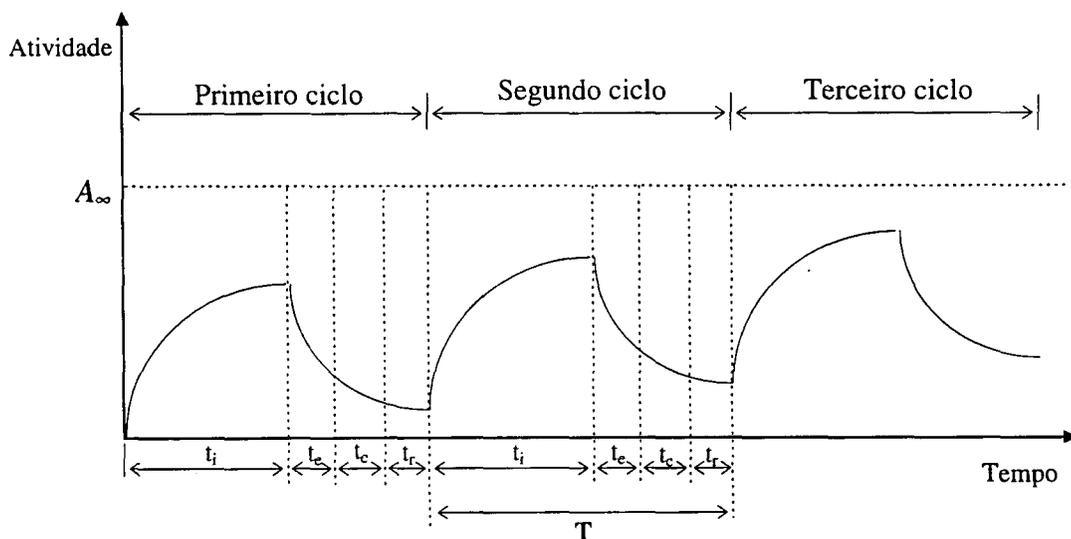


Figura 2.7 - Evolução da atividade de um radioisótopo durante uma irradiação cíclica.

O formalismo matemático foi desenvolvido por *GIVENS et al*<sup>29</sup>, em 1970, para irradiações feitas em um sistema pneumático de transporte de amostras, como apresentado por *ALFASSI*<sup>30</sup>.

Rearranjando a Equação 2.5, obtém-se a 2.12, que fornece a contagem registrada no sistema de detecção no início do primeiro ciclo de contagem.

$$C_{\text{obs}_1} = \frac{N m \sigma f F \epsilon f_{\gamma} \phi (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c}) (e^{-\lambda t_e})}{\lambda M} \quad (2.12)$$

Para o segundo ciclo de irradiação, a contagem registrada no detector terá uma componente devido ao segundo ciclo de irradiação e uma devido ao decaimento do primeiro ciclo.

No caso de os tempos  $t_i$ ,  $t_e$ ,  $t_c$ ,  $t_r$  e o valor de  $\phi$  permanecerem constantes entre os ciclos, o valor de  $C_{\text{obs}_2}$  pode ser expresso pela Equação 2.13.

$$C_{\text{obs}_2} = C_{\text{obs}_1} + C_{\text{obs}_1} e^{-\lambda T} \quad (2.13)$$

em que:

$t_r$  = tempo de reirradiação. (tempo entre o final da contagem e o início da irradiação);

$T$  = período do ciclo da irradiação, em que:

$$T = t_i + t_e + t_c + t_r .$$

Para o terceiro ciclo de irradiação, a equação que fornece a contagem observada no detector será dada por:

$$C_{\text{obs}_3} = C_{\text{obs}_1} + C_{\text{obs}_1} e^{-\lambda T} + C_{\text{obs}_1} e^{-\lambda 2T} \quad (2.14)$$

Para a n-ésima irradiação:

$$C_{\text{obs}_n} = C_{\text{obs}_1} (1 + e^{-\lambda T} + e^{-\lambda 2T} + \dots + e^{-(n-1)\lambda T}) \quad (2.15)$$

Rearranjando a soma da Equação 2.15;

$$C_{\text{obs}_n} = C_{\text{obs}_1} \left( \frac{1 - e^{-n\lambda T}}{1 - e^{-\lambda T}} \right) \quad (2.16)$$

A somatória das contagens acumuladas nos n ciclos é dada por:

$$C_{\text{obs}_t} = \sum_{h=1}^n C_{\text{obs}_h} \quad (2.17)$$

ou fazendo:

$$C_{obs_t} = C_{obs_1} \frac{(1 - e^{-\lambda T})}{(1 - e^{-\lambda T})} + C_{obs_1} \frac{(1 - e^{-2\lambda T})}{(1 - e^{-\lambda T})} + \dots + C_{obs_n} \frac{(1 - e^{-n\lambda T})}{(1 - e^{-\lambda T})} \quad (2.18)$$

A Equação 2.18 pode ser expressa por:

$$C_{obs_t} = C_{obs_1} \left[ \frac{n}{(1 - e^{-\lambda T})} - \frac{e^{-\lambda T}(1 - e^{-n\lambda T})}{(1 - e^{-\lambda T})^2} \right] \quad (2.19)$$

em que  $n$  é o número de ciclos.

A Equação 2.19 é válida para irradiações de amostras em fluxo de nêutrons constante no tempo e invariável de ciclo para ciclo.

No caso em que ocorrem flutuações de nêutrons durante a irradiação ou entre um ciclo e outro, a equação para a determinação da contagem foi desenvolvida a partir da Equação 2.11.

Rearranjando a Equação 2.11, de maneira a isolar a contagem observada no detector, obtém-se a 2.20.

$$C_{\text{obs}} = \frac{N m \sigma f F \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i})(1 - e^{-\lambda t_c})}{\lambda M} \sum_{l=1}^n \phi_l e^{-\lambda t_{e_l}} \quad (2.20)$$

Reunindo todas as constantes da Equação 2.20, referente à amostra em  $k$ , obtém-se a Equação 2.21.

$$k = \frac{N m \sigma f F \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i})(1 - e^{-\lambda t_c})}{\lambda M} \quad (2.21)$$

A contagem registrada no detector referente ao primeiro ciclo de irradiação será dada pela Equação 2.22.

$$C_{\text{obs}_1} = k \sum_{l=1}^n (\phi_1)_l e^{-\lambda t_{e_l}} \quad (2.22)$$

Para o segundo ciclo, as contagens registradas no sistema de contagem terão uma parcela referente à segunda irradiação e uma do decaimento da primeira irradiação; portanto, a equação para o segundo ciclo fica:

$$C_{\text{obs}_2} = k \left[ \sum_{l=1}^n (\phi_2)_l e^{-\lambda t_{e_l}} + \left( \sum_{l=1}^n (\phi_1)_l e^{-\lambda t_{e_l}} \right) e^{-\lambda T} \right] \quad (2.23)$$

Para o terceiro ciclo, tem-se:

$$C_{\text{obs}_3} = k \left[ \sum_{i=1}^n (\phi_3)_i e^{-\lambda t_i} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_2)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda T} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_1)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda 2T} \right] \quad (2.24)$$

E assim, sucessivamente, até o m-ésimo ciclo de irradiação. A soma das contagens de cada ciclo será então  $C_{\text{obs}_m}$ :

$$C_{\text{obs}_m} = k \left\{ \sum_{i=1}^n (\phi_1)_i e^{-\lambda t_i} + \left[ \sum_{i=1}^n (\phi_2)_i e^{-\lambda t_i} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_1)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda T} \right] + \right. \\ \left. + \left[ \sum_{i=1}^n (\phi_3)_i e^{-\lambda t_i} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_2)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda T} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_1)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda 2T} \right] + \dots \right\} \quad (2.25)$$

Escrevendo a Equação 2.25 como:

$$C_{\text{obs}_m} = k \Phi \quad (2.26)$$

em que;

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (\phi_1)_i e^{-\lambda t_i} + \left[ \sum_{i=1}^n (\phi_2)_i e^{-\lambda t_i} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_1)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda T} \right] + \\ + \left[ \sum_{i=1}^n (\phi_3)_i e^{-\lambda t_i} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_2)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda T} + \left( \sum_{i=1}^n (\phi_1)_i e^{-\lambda t_i} \right) e^{-\lambda 2T} \right] + \dots \quad (2.27)$$

Substituindo  $k$  (Equação 2.21) e isolando  $F$ , a fração  $F$  do elemento na amostra será obtida pela Equação 2.28.

$$F = \frac{\lambda M C_{\text{obs}_m}}{N m \sigma f \varepsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c}) \Phi} \quad (2.28)$$

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Equipamentos utilizados

Foram utilizados para as análises os seguintes equipamentos:

- a) - gerador de nêutrons tipo Van de Graaff, modelo PN-400 fabricado pela High Voltage, para produzir nêutrons rápidos, usando como alvo um disco de cobre de 25,4 mm de diâmetro com depósito de trítio de 11 Ci de atividade em camada de titânio, tensão de aceleração de 220 kV e ângulo de irradiação de  $0^\circ$  correspondendo a uma energia de nêutrons de 14,8 MeV;
- b) - detector de germânio de alta pureza (HPGe), marca ORTEC modelo GEM, de  $115 \text{ cm}^3$ , eficiência de contagem de 20% e resolução de 2 keV para o pico do cobalto-60 de 1333 keV e eletrônica associada;
- c) - detector de nêutrons proporcional tipo  $\text{BF}_3$ , marca Reuter-Stokes modelo P1-810, tensão de operação de 1450 volts e eletrônica associada, afixado a 1,6 metros do alvo de trítio e deslocado a  $15^\circ$  com relação ao feixe de dêuterons, conforme mostram as Figuras 3.1 e 3.2, de modo a possibilitar o acompanhamento da flutuação de fluxo de nêutrons produzida pelo acelerador Van de Graaff.

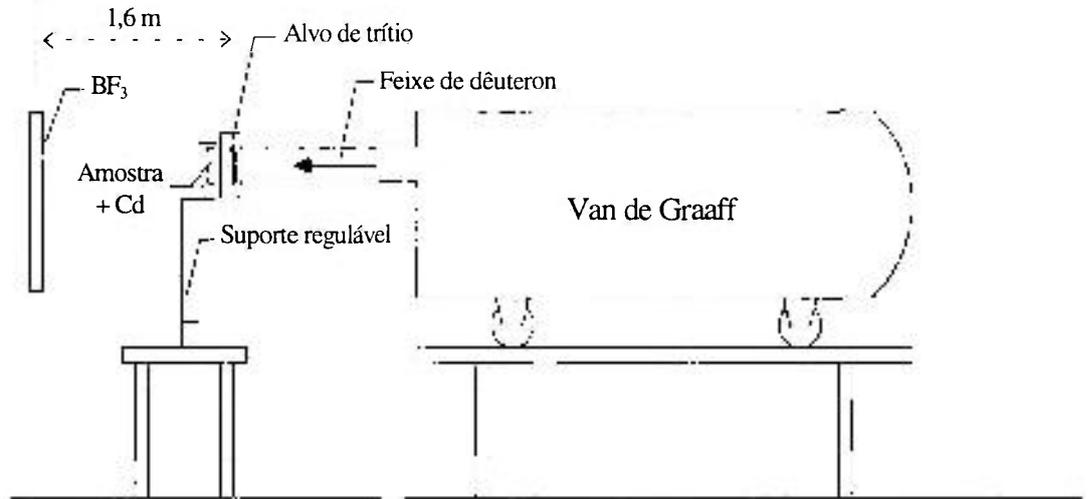


Figura 3.1 - Vista lateral do acelerador, sistema de irradiação e detector  $\text{BF}_3$ .

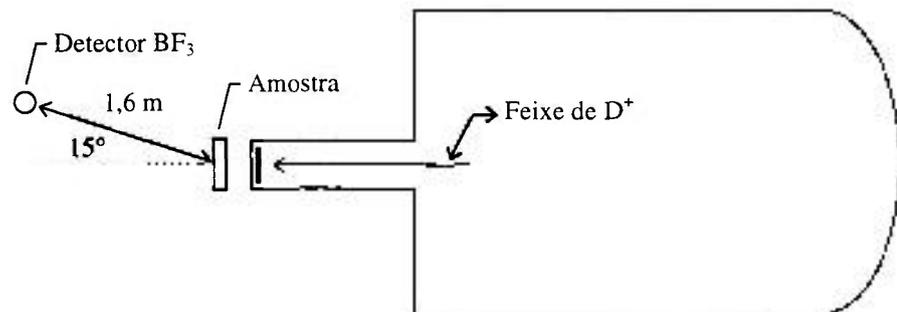


Figura 3.2 - Vista superior do acelerador e detector  $\text{BF}_3$ .

### 3.2 Amostras utilizadas

#### Padrões de Referência.

Neste estudo, usaram-se alguns padrões de referência certificados pela IAEA, a saber:

- a) - Calcined Bone A-3/74 ( $15,5 \pm 0,5$ )% de fósforo e teor de cálcio de ( $31,3 \pm 0,3$ )%<sup>31</sup>.
- b) - Powder Milk A-11 teor de fósforo de ( $0,910 \pm 0,102$ )%.

As amostras analisadas compreenderam:

- a) - amostras de leite em pó comercial, adquiridas em supermercado de São Paulo;
- b) - Amostras de osso animal código 104, fornecidas pelo Centro de Energia Nuclear Aplicado à Agricultura (CENA) de Piracicaba, que consistem em osso de perna de bezerros vivos, que foram secas e moídas;
- c) - amostras de fertilizantes, fosfato mono-amônio, fornecidas por uma firma nacional localizada em Suzano, SP, com teor de fósforo de 25,9%, determinado pelo método gravimétrico.
- d) - folhas de alumínio de 99,999% de pureza de 1,0 mm de espessura e 7,0 mm de diâmetro adquiridas da Goodfellow, usadas para calibrar o detector BF<sub>3</sub>.
- e) - amostras de branco constituídas de envelopes de polietileno usado para embalar as amostras.

### ***3.3 Determinação da eficiência de contagem do detector HPGe***

O detector de germânio foi usado para a determinação da contagem do elemento ativado na amostra. Os espectros obtidos com as medidas foram gravados em discos magnéticos para análise posterior.

Para a contagem das amostras, essas foram colocadas diretamente sobre o detector e, nestas condições, em que a distância amostra-detector é muito pequena, o método usado para a determinação da eficiência do detector HPGe foi o sugerido por *KAWADE et al*<sup>32</sup>.

A eficiência do detector ( $\epsilon$ ) é uma função da posição da fonte ( $x$ ) e da energia gama emitida  $E_\gamma$ ; sendo representada por  $\epsilon(x, E_\gamma)$ .

O fator de correção distância-energia  $D(x, E_\gamma)$  é definido como:

$$D(x, E_\gamma) = \frac{N(x, E_\gamma)}{N(35, E_\gamma)} \quad (3.1)$$

em que:

$N(x, E_\gamma)$  = taxa de contagem do pico emissor da energia gama  $E_\gamma$   
à distância  $x$  (cm);

$N(35, E_\gamma)$  = taxa de contagem do pico emissor da energia gama  
 $E_\gamma$  à distância de 35 cm.

A eficiência  $\epsilon(x, E_\gamma)$  a uma distância  $x$  é dada por:

$$\epsilon(x, E_\gamma) = D(x, E_\gamma) \epsilon(35, E_\gamma) \quad (3.2)$$

em que:

$\varepsilon(35, E_\gamma)$  = eficiência à 35 cm de distância do detector.

Fazendo medidas a várias distâncias do cristal, com os valores de  $D$  obtidos, constrói-se a curva  $1/\sqrt{D}$  versus distância ( $x$ ) como mostra a Figura 3.3. A partir da curva ajustada, pode-se obter o valor do fator de correção para qualquer distância.

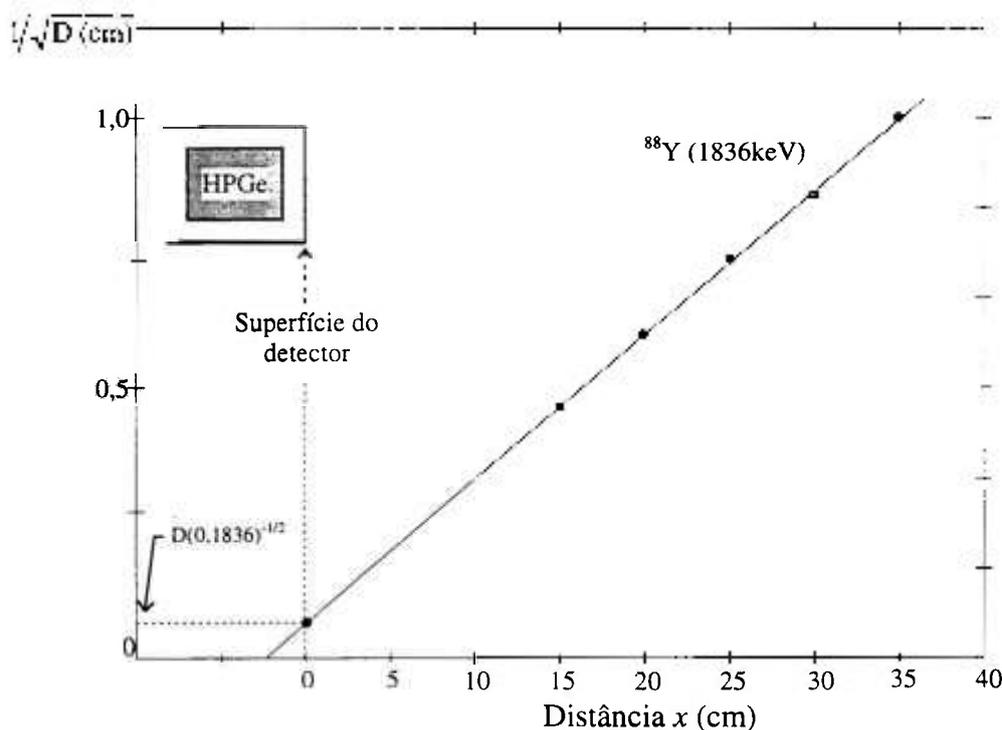


Figura 3.3 - Variação de  $D(x, E_\gamma)^{-1/2}$  com a distância  $x$  entre a fonte e a superfície do detector, método sugerido por *KAWADE et al.*<sup>32</sup>.

Para este trabalho, foram usadas as fontes calibradas de  $^{88}\text{Y}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{24}\text{Na}$  e  $^{54}\text{Mn}$  para determinação da eficiência do detector nas energias desejadas.

A Tabela 3.1 mostra a energia gama dos radioisótopos analisados neste trabalho e das fontes utilizadas para o cálculo da eficiência do detector.

Tabela 3.1 - Fontes usadas para determinação da eficiência de contagem do detector HPGe<sup>33</sup>.

Fonte gama	Energia $E_\gamma$ (keV)	Radionuclídeo Analisado	Energia $E_\gamma$ (keV)
<sup>88</sup> Y	1836,0	<sup>28</sup> Al	1779,0
<sup>60</sup> Co	1173,2	<sup>44</sup> K	1157,0
<sup>24</sup> Na	1368,5	<sup>24</sup> Na	1368,5
<sup>54</sup> Mn	834,8	<sup>27</sup> Mg	843,7

Foi realizada uma série de medidas de  $D(x, E_\gamma)$  para cada uma das fontes de <sup>88</sup>Y, <sup>60</sup>Co, <sup>24</sup>Na, <sup>54</sup>Mn citadas na Tabela 3.1, posicionadas a distâncias de 35, 30, 25, 20 e 15 cm do detector. As fontes foram posicionadas à distância mínima de 15 cm para evitar a interferência do pico soma nas contagens. Sabendo-se a atividade A de cada uma destas fontes e a contagem a 35 cm  $N(35, E_\gamma)$ , obtém-se a eficiência  $\epsilon(35, E_\gamma)$  usando a Equação 2.4. D é calculado para as distâncias mencionadas acima usando a Equação 3.1.

Em seguida, os valores foram plotados no gráfico  $1/\sqrt{D}$  versus a distância de contagem  $x$ .

O valor do fator de correção  $D$ , para a posição de contagem das amostras, encostada na capa de alumínio do detector (0 cm), foi obtido a partir do gráfico de  $1/\sqrt{D}$  versus  $x$ , através de regressão linear, para cada uma das fontes calibradas.

Com o valor  $D(0, E_\gamma)$  obtido, encontrou-se a eficiência para uma dada energia fazendo a relação:

$$\varepsilon(0, E_\gamma) = D(0, E_\gamma) \varepsilon(35, E_\gamma) \quad (3.3)$$

Os valores de eficiência obtidos ao empregar as fontes de  $^{88}\text{Y}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{24}\text{Na}$  e  $^{54}\text{Mn}$  estão indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Eficiências de contagem para o sistema de detecção gama.

Energia $E_\gamma$ (keV)	Eficiência
1836,0	0,0132 (6)
1368,5	0,0160 (4)
1173,2	0,0172 (7)
834,8	0,0193 (11)

Os valores de eficiência indicados na Tabela 3.3, para as energias dos picos analisados no presente trabalho, foram obtidos do ajuste da reta construída com os valores da Tabela 3.2.

Tabela 3.3 - Eficiência de contagem para as energias usadas neste trabalho.

Energia $E_\gamma$ (keV)	Eficiência
1368,5	0,0160 (4)
1779,0	0,0135 (6)
1157,0	0,0173 (7)
843,7	0,0192 (11)

### 3.4 Auto-absorção

Para quantificar a auto-absorção nas amostras, foram utilizadas duas fontes radioativas, emissoras gama, calibradas de  $^{60}\text{Co}$  e  $^{88}\text{Y}$ . As energias utilizadas foram 1173,2 keV e 1836 keV respectivamente. O uso de tais energias deve-se ao fato de serem próximas dos valores das energias emitidas pelos radioisótopos em análise,  $^{44}\text{K}$  (1157 keV) e  $^{28}\text{Al}$  (1779 keV).

A auto-absorção foi avaliada por transmissão gama. As fontes de ítrio e de cobalto foram medidas diretamente no suporte de contagem do sistema de detecção e posteriormente foram medidas colocando-se uma amostra sobre a fonte gama.

Os dados obtidos mostraram que, a absorção da radiação gama, para as energias de interesse, (1157 keV e 1779 keV), é baixa, podendo ser considerada desprezível, em relação aos erros devido à flutuação estatística das contagens.



A Figura 3.5 mostra um espectro de contagem de nêutrons, em função do tempo, de uma irradiação típica no Van de Graaff, obtido no sistema  $\text{BF}_3$ .

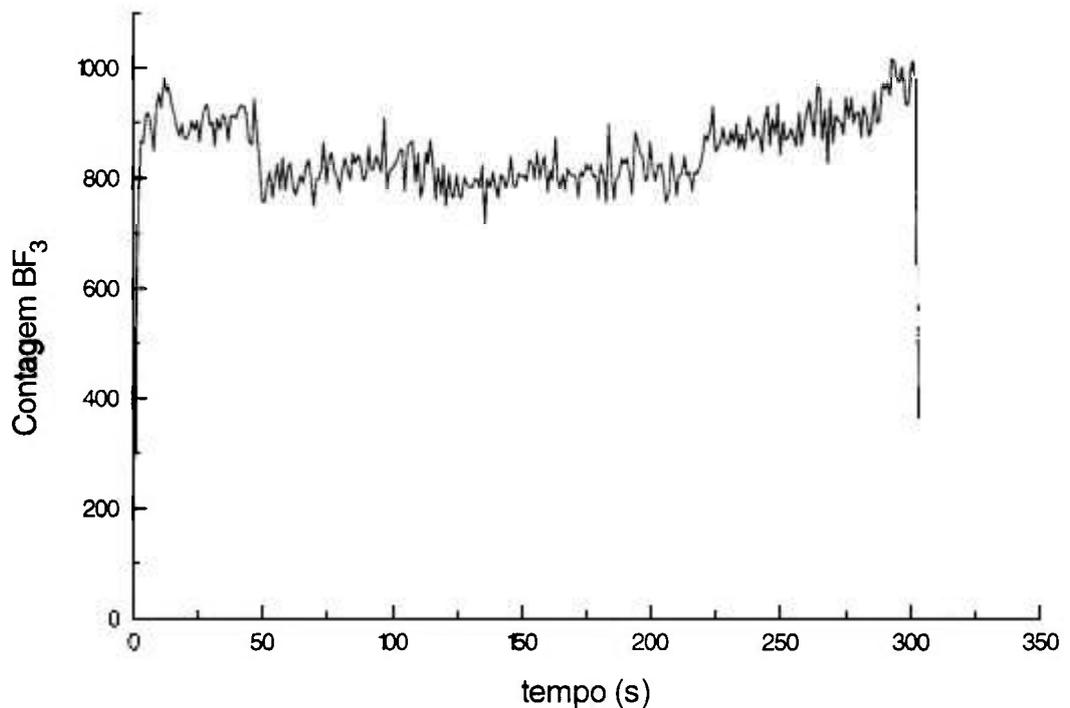


Figura 3.5 - Espectro de contagem de nêutrons obtido através do sistema de contagem  $\text{BF}_3$ . Tempo por canal = 1 segundo.

A análise de tal espectro mostra a variação do fluxo de nêutrons no decorrer da irradiação.

Foi adotado o método de monitoração de nêutrons descrito no item 2.2.4. Para a calibração do detector  $\text{BF}_3$ , foi usado uma folha de alumínio de 99,999% de pureza de 44,34 mg de massa, 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura que foi irradiada por 10 minutos envolta em cádmio.

Após um tempo de espera de 126 segundos, a amostra foi posicionada no detector de germânio para determinação da contagem do  $^{24}\text{Na}$ , formado pela reação  $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ .

Conhecendo-se o teor de alumínio, os parâmetros nucleares da reação analisada e o valor da contagem obtida para o  $^{24}\text{Na}$ , determinou-se por meio da Equação 2.4 o valor do fluxo de nêutrons gerado no acelerador durante a irradiação. Este fluxo de nêutrons, que induziu a atividade do sódio, foi relacionado pela Equação 2.8, com a contagem média de nêutrons  $C_m$  obtida no detector de  $\text{BF}_3$ , durante a irradiação da folha de alumínio.

Desta maneira, obteve-se a calibração do detector de  $\text{BF}_3$ , em que a relação da contagem de nêutrons do  $\text{BF}_3$   $C_m = 2340$  contagens/s corresponde a  $\phi_m = 7,82 \times 10^7$  nêutrons/s.  $\text{cm}^2$  e com erro de 3,2%.

### **3.6 Procedimento de análise**

#### **3.6.1 Preparação das amostras**

As amostras foram transformadas em pastilhas de 7 mm de diâmetro, por meio de um pastilhador, em que uma carga de duas toneladas foi aplicada por uma prensa hidráulica. Foram preparadas pastilhas de várias massas, variando de 30 mg a 300 mg, e estas acondicionadas em envelopes de polietileno e identificadas. Para todas as matrizes estudadas, determinou-se o teor de umidade para a correção da massa. Para isto, uma

alíquota da amostra foi pesada e seca em estufa a 80°C, durante 24 horas e depois pesada novamente.

As amostras foram irradiadas dentro de uma caixa de cádmio de 8 mm de largura, 10 mm de comprimento e 0,5 mm de espessura de maneira a diminuir a presença de nêutrons térmicos na amostra, que poderiam provocar reações interferentes.

### **3.6.2 Posicionamento da amostra no Van de Graaff**

As caixas de cádmio com as amostras foram posicionadas a 15 mm da fonte de nêutrons, de modo a permitir boa reprodutibilidade quanto à posição de irradiação. As amostras foram irradiadas durante 5 a 10 minutos, sob um fluxo de nêutrons rápidos de cerca de  $3 \times 10^7$  n/cm<sup>2</sup>.s.

Na Figura 3.6 está esquematizado o posicionamento da amostra no sistema de irradiação, em relação ao alvo de trítio.

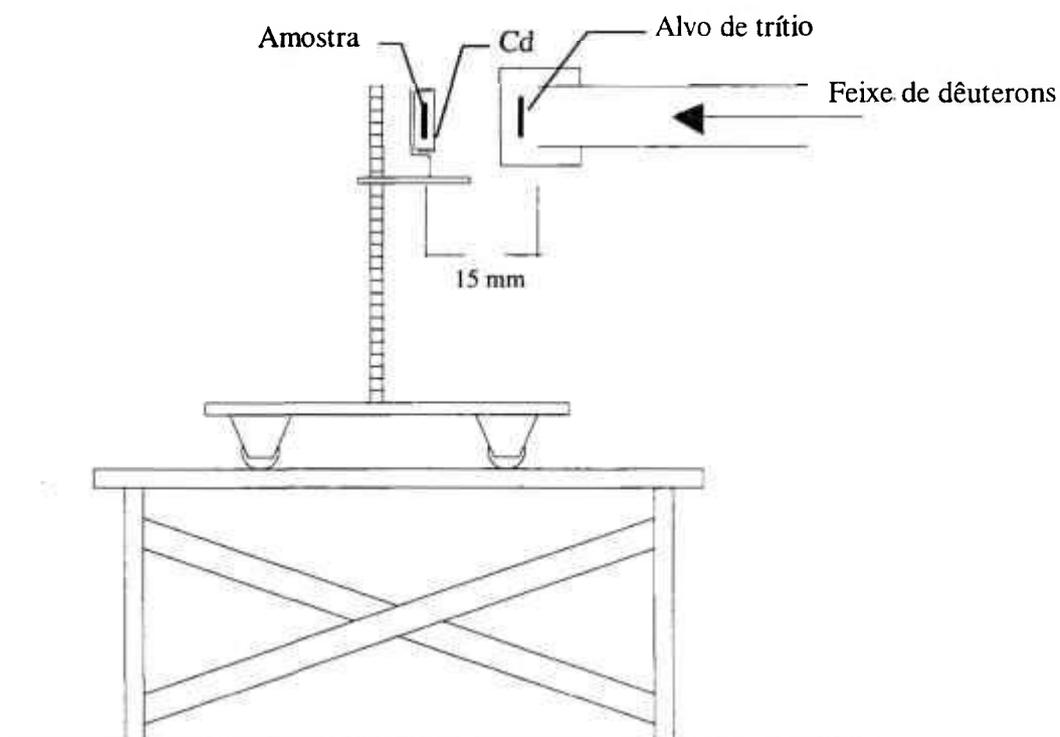


Figura 3.6 - Posicionamento da amostra no sistema de irradiação.

### 3.6.3 Posicionamento da Amostra no detector

A amostra após irradiação, foi transferida para um sistema de contagem gama. A amostra foi posicionada de maneira a ficar encostada na capa que encobre o cristal para se obter um bom nível de contagem.

### 3.6.4 Análise do fósforo

Para o início da irradiação da amostra, o analisador multicanal do sistema de monitoração de nêutrons BF<sub>3</sub> foi acionado e, em seguida, a tensão de aceleração do Van de Graaff foi aumentada gradativamente até 220 kV.

Após um tempo de irradiação, que variou de 5 a 10 minutos, a tensão de aceleração do Van de Graaff foi reduzida a zero, cessando a produção de nêutrons, permitindo que a amostra fosse transportada manualmente para o sistema de contagem gama, o que levou de 30 a 120 segundos, sendo este o tempo de espera  $t_e$ . As amostras foram contadas no detector HPGe durante 5 minutos.

O espectro de contagem do BF<sub>3</sub> obtido na irradiação, foi dividido em intervalos de tempo  $\ell$  iguais de 10 segundos, tempo pequeno o suficiente para considerar que o fluxo não variou significativamente. Com a contagem média do intervalo  $\ell$  ( $C_i$ ), foi obtido o fluxo de nêutrons  $\phi_i$  através da relação 2.9, usando o valor de  $\phi_m/C_m$  de  $7,82 \times 10^7/2340 = 3,34 \times 10^4$  nêutrons . cm<sup>-2</sup>/contagem do BF<sub>3</sub>.

Os espectros obtidos da contagem gama no detector de germânio foram gravados em disco magnético (Figura 3.7). A contagem do pico do alumínio-28 foi determinada via software da ORTEC - Maestro II, considerando a área total do fotopico.

Com os valores de contagem gama e os valores de  $\phi_i$ , foi possível determinar o teor de fósforo F na amostra analisada pela Equação 2.11, a seguir, descontou-se o valor de fósforo encontrado no branco. Após

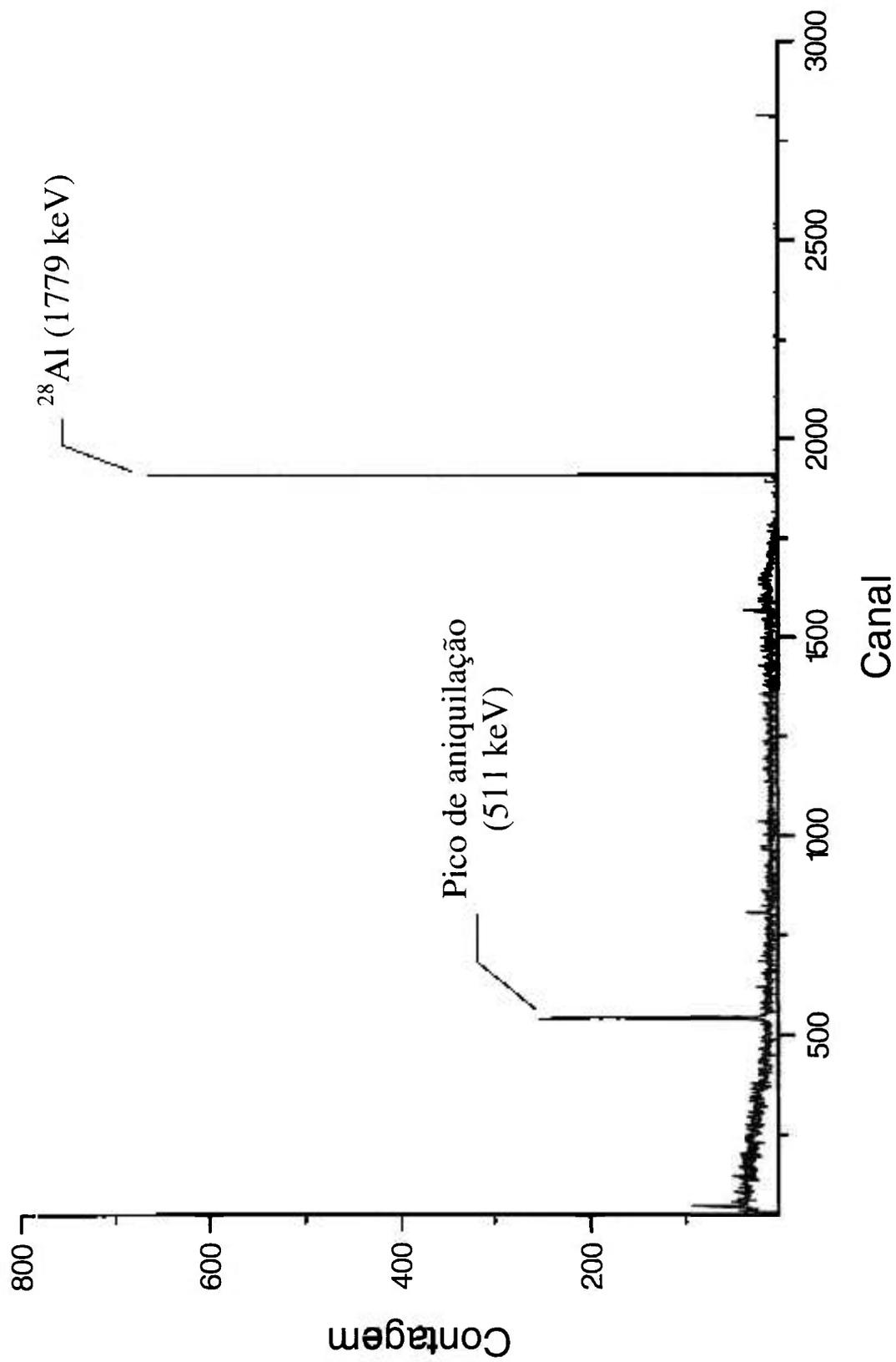


Figura 3.7 - Espectro gama da amostra de osso

um mínimo de cinco irradiações para cada amostra, determinou-se o teor médio de fósforo. Os cálculos foram efetuados usando o software Excel. A Figura 3.7 apresenta a planilha de cálculo usada para a obtenção dos resultados de análise.

As contantes físicas usadas neste trabalho estão apresentadas no Apêndice 1.

### **3.6.5 Irradiação cíclica para a análise do fósforo**

A irradiação cíclica foi aplicada na análise de fósforo em amostras de leite, de maneira a melhorar a estatística de contagem, para essa matriz. O procedimento de irradiação é semelhante ao descrito no item anterior de análise de fósforo, porém foram fixadas as seguintes condições de irradiação, a saber:

- a) - tempo de irradiação ( $t_i$ ) de 5 minutos;
- b) - tempo de espera ( $t_e$ ) de 2 minutos;
- c) - tempo de contagem ( $t_c$ ) de 5 minutos;
- d) - tempo de reirradiação ( $t_r$ ) de 2 minutos (tempo de retorno da amostra para a posição de irradiação).

Os tempos foram escolhidos de maneira a facilitar o cálculo de  $F$  na Equação 2.28 e a permitir o manuseio da amostra.

Amostra OSSO  
Determinação de fósforo

$C_{\ell}$ 10 seg.	Cont/seg	$C_{\ell} / C_m$	$\phi_{\ell}$	$t_{e\ell}$
11855	1185,5	0,5066	3,96E+07	365,9
16142	1614,2	0,6898	5,40E+07	355,9
17011	1701,1	0,7269	5,69E+07	345,9
16901	1690,1	0,7222	5,65E+07	335,9
16816	1681,6	0,7186	5,62E+07	325,9
17200	1720	0,7350	5,75E+07	315,9
16773	1677,3	0,7168	5,61E+07	305,9
16503	1650,3	0,7052	5,52E+07	295,9
16275	1627,5	0,6955	5,44E+07	285,9
16648	1664,8	0,7114	5,56E+07	275,9
15209	1520,9	0,6499	5,08E+07	265,9
14610	1461	0,6243	4,88E+07	255,9
12130	1213	0,5184	4,05E+07	245,9
13142	1314,2	0,5616	4,39E+07	235,9
12619	1261,9	0,5393	4,22E+07	225,9
12299	1229,9	0,5256	4,11E+07	215,9
12978	1297,8	0,5546	4,34E+07	205,9
13726	1372,6	0,5866	4,59E+07	195,9
11994	1199,4	0,5125	4,01E+07	185,9
11249	1124,9	0,4807	3,76E+07	175,9
9284	928,4	0,3967	3,10E+07	165,9
9709	970,9	0,4149	3,24E+07	155,9
9772	977,2	0,4176	3,27E+07	145,9
10005	1000,5	0,4276	3,34E+07	135,9
9244	924,4	0,3950	3,09E+07	125,9
9000	900	0,3846	3,01E+07	115,9
8696	869,6	0,3716	2,91E+07	105,9
8512	851,2	0,3637	2,84E+07	95,9
8483	848,3	0,3625	2,84E+07	85,9
8318	831,8	0,3555	2,78E+07	75,9
2732	683	0,2919	2,28E+07	71,9
soma	media	soma		
385835	1273,38	16,66		

Contagem gama integral no HPGe = 1446

$\phi_m$  7,82E+07 → 2340 cont/seg. BF<sub>3</sub>

$A_0$  = 701,7 Bq

$t_e$  = 71,9 seg

massa = 0,097 g

$t_c$  = 298,0 seg

F = 0,1511

Tabela 3.4 Planilha típica de cálculo feita no Excel.

Após cada contagem, o espectro de nêutrons do sistema BF<sub>3</sub>, e o espectro do sistema de contagem gama foram gravados em disco magnético e a amostra encaminhada para nova irradiação. As contagens dos sucessivos ciclos foram acumuladas no mesmo espectro, melhorando a estatística de contagem do fotopico do alumínio-28.

Foram realizados cinco ciclos para a análise do fósforo em leite em pó. O método de cálculo para F é o mesmo indicado no item anterior, porém usando a Equação 2.28.

### 3.6.6 Análise do cálcio

A análise de cálcio na amostra foi considerada como um caso à parte, pois a reação mais favorável, do ponto de vista de secção de choque e de meia-vida, ocorre com um isótopo do cálcio <sup>44</sup>Ca com abundância isotópica pequena de 2,09%. Neste caso, a reação para a análise foi <sup>44</sup>Ca(n,p)<sup>44</sup>K, com o <sup>44</sup>K emitindo um raio gama de 1157 keV de energia, meia-vida de 22,17 minutos e secção de choque de  $40 \pm 4$  mb<sup>14</sup>. Devido a estas características, para a determinação do cálcio nas amostras, foi usado o método da irradiação cíclica.

Para a análise de cálcio, a amostra foi irradiada durante 10 minutos. Após um tempo de espera de 2 minutos, procedeu-se à contagem gama por 10 minutos. Ao término da contagem e após o intervalo de tempo ( $t_r$ ) de 2 minutos, a amostra foi posicionada novamente no local de irradiação para ser reirradiada. Este procedimento foi repetido cinco vezes e o espectro de contagem de cada ciclo foi acumulado no multicanal. A

contagem do pico do potássio-44 foi determinada via software da ORTEC - Maestro II, considerando a área líquida do fotopico.

O espectro de nêutrons de cada ciclo de irradiação foi gravado em disco magnético para posterior análise.

As equações usadas para a determinação de cálcio em irradiações cíclicas com fluxos diferentes entre os ciclos foram apresentadas no item 2.3. O período  $T$ , que inclui os tempos de irradiação, de espera, de contagem e de retorno à posição de irradiação para novo ciclo, foi mantido constante, de maneira a simplificar o cálculo.

### **3.6.7 Análise do branco**

As irradiações das amostras foram intercaladas com irradiações do branco de maneira a quantificar a extensão da sua influência na contagem da amostra. O branco consistiu em envelopes de polietileno utilizados no acondicionamento das amostras. Estes foram irradiados nas mesmas condições das amostras em análise, determinando-se o teor de fósforo existente. Em seguida, foi determinada a quantidade de fósforo existente nos invólucros de cada amostra e este valor subtraído do valor determinado nas irradiações das amostras.

Através da análise do espectro gama da irradiação do branco, não foi constatada a existência de qualquer interferente na região do foto-pico do potássio-44, além da radiação de fundo.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos nas análises de fósforo e cálcio efetuadas nas diferentes amostras. Realizou-se também a determinação de magnésio em osso, com o intuito de completar a análise dessa matriz em seus principais componentes, cálcio, fósforo e magnésio.

As tabelas foram agrupadas, levando-se em conta as matrizes analisadas (leite, osso e fertilizante) e os diferentes processos de irradiação, a saber, irradiação de um conjunto de amostras com massas diferentes, reirradiação de uma mesma amostra várias vezes e irradiação cíclica.

Em todo o conjunto de resultados, foi verificada a homogeneidade dos dados obtidos, pelo critério  $r_{\max}$ ,  $r_{\min}$  conforme descrito por *NALIMOV*<sup>34</sup>.

## 4.1 Análise do fósforo

### 4.1.1 Matriz osso

A Tabela 4.1 apresenta o teor de fósforo obtido nas amostras de osso referência A-3/74, ao irradiá-las com diferentes massas, seguindo o procedimento experimental descrito em 3.6.4.

Tabela 4.1 Teor de fósforo na matriz osso A-3/74.

Amostra	massa (g)	% de fósforo
1	0,18431	15,7 ± 1,8
2	0,13025	14,9 ± 1,7
3	0,30731	16,4 ± 1,8
4	0,07774	14,3 ± 1,7
5	0,17701	15,4 ± 1,7
Média:		15,3 ± 1,7
6	0,12200	15,9 ± 1,8
7	0,15557	16,9 ± 1,9
8	0,09673	14,5 ± 1,6
9	0,12191	14,2 ± 1,6
10	0,21573	15,6 ± 1,7
Média		15,4 ± 1,7
11	0,09548	15,7 ± 1,8
12	0,13929	15,7 ± 1,8
13	0,31111	17,0 ± 1,9
Média		16,1 ± 1,8
Teor Certificado		15,50 ± 0,50

Aplicando-se testes estatísticos ao conjunto de resultados da Tabela 4.1, verificou-se a homogeneidade dos dados num nível de significância de 0,1. Considerando todas as análises efetuadas, o valor médio obtido para o teor de fósforo no osso A-3/74 foi de  $(15,6 \pm 1,8)\%$ .

Nas Tabelas 4.2 e 4.3, têm-se os resultados obtidos nas análises de fósforo nas amostras de osso referência da Agência e osso animal código 104. O método de análise consistiu na irradiação da mesma amostra por 4 a 5 vezes. O tempo de espera, para a reirradiação da amostra, foi superior a dez meia-vidas do alumínio-28.

Tabela 4.2 Teor de fósforo na matriz osso A-3/74.

Amostra O-5	massa (g)	% de fósforo
1 <sup>a</sup> Irradiação	0,30731	$15,8 \pm 1,8$
2 <sup>a</sup> Irradiação	0,30731	$15,1 \pm 1,7$
3 <sup>a</sup> Irradiação	0,30731	$16,9 \pm 1,9$
4 <sup>a</sup> Irradiação	0,30731	$16,3 \pm 1,8$
5 <sup>a</sup> Irradiação	0,30731	$16,9 \pm 1,9$
Média		$16,2 \pm 1,8$
Teor Certificado		$15,50 \pm 0,50$

Tabela 4.3 - Teor de fósforo na matriz osso 104.

Amostra O-I	massa (g)	% de fósforo
1 <sup>a</sup> Irradiação	0,09345	16,3 ± 1,8
2 <sup>a</sup> Irradiação	0,09345	16,1 ± 1,8
3 <sup>a</sup> Irradiação	0,09345	15,9 ± 1,8
4 <sup>a</sup> Irradiação	0,09345	15,6 ± 1,8
Média		16,0 ± 1,8
Teor analisado por OLIVEIRA <sup>15</sup>		16,4 $\sigma=1,0$

#### 4.1.2 Matriz leite

O método de análise de fósforo estabelecido neste trabalho foi aplicado em amostras de leite comercial e leite referência conforme procedimento descrito em 3.6.4. Os resultados obtidos estão indicados nas Tabelas 4.4 e 4.5. Na análise do leite referência, uma mesma amostra foi irradiada quatro vezes, após o decaimento total do alumínio-28.

Tabela 4.4 Teor de fósforo na matriz leite comercial.

Amostra	massa (g)	% de fósforo	Amostra	massa (g)	% de fósforo
1	0,17893	0,7 ± 0,1	5	0,15788	0,7 ± 0,1
2	0,07952	0,7 ± 0,1	6	0,03441	0,8 ± 0,1
3	0,07163	0,8 ± 0,1	7	0,05686	0,8 ± 0,1
4	0,11330	0,7 ± 0,1	8	0,10378	0,6 ± 0,1
Média		0,7 ± 0,1	Média		0,7 ± 0,1

Os teores de fósforo apresentados na Tabela 4.4 são homogêneos dentro de um nível de significância de 0,1, obtendo-se um valor médio para o teor de fósforo de  $(0,7 \pm 0,1)\%$ .

Tabela 4.5 - Teor de fósforo na matriz Leite A-11

Amostra A-11	massa	% de fósforo
1 <sup>a</sup> Irradiação	0,12210	$0,9 \pm 0,1$
2 <sup>a</sup> Irradiação	0,12210	$0,9 \pm 0,1$
3 <sup>a</sup> Irradiação	0,12210	$1,00 \pm 0,2$
4 <sup>a</sup> Irradiação	0,12210	$0,9 \pm 0,1$
Média		$0,9 \pm 0,1$
Teor Certificado		$0,910 \pm 0,102$

#### 4.1.3 Matriz fertilizante

Amostras de fertilizante foram analisadas, como descrito no item 3.6.4. Os resultados obtidos nos diferentes experimentos realizados são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Teor de fósforo na matriz fertilizante.

Amostra	massa (g)	% de fósforo	Amostra	massa (g)	% de fósforo
1	0,06054	23,2 ± 2,6	6	0,04273	24,0 ± 2,7
2	0,08188	24,4 ± 2,7	7	0,02253	21,5 ± 2,7
3	0,25122	24,6 ± 2,9	8	0,09840	24,0 ± 2,7
4	0,09790	22,8 ± 2,6	9	0,04194	23,5 ± 2,7
5	0,09372	25,4 ± 2,8	10	0,10636	24,0 ± 2,7
Média		24,1 ± 2,7	Média		23,4 ± 2,7
Teor Análise gravimétrica		25,9	Teor Análise gravimétrica		25,9

Os teores de fósforo apresentados na Tabela 4.6 são homogêneos dentro de um nível de significância de 0,1, obtendo-se um valor médio para o teor de fósforo de  $(23,7 \pm 2,7)\%$ .

#### 4.1.4 Irradiação cíclica para determinação do fósforo

Empregou-se a irradiação cíclica, para a análise de fósforo em amostras de leite referência. Uma amostra do leite padrão (A-11) pesando 0,1221 g, teor certificado de  $(0,910 \pm 0,102)\%$  foi irradiada conforme o procedimento experimental indicado no item 3.6.5, por cinco ciclos. O teor de fósforo obtido foi de  $(1,0 \pm 0,1)\%$ .

## 4.2 Análise do cálcio

Pelas características físicas e nucleares do cálcio e dos produtos radioativos formados nas reações do cálcio com nêutrons rápidos, a sua determinação foi feita usando o método da irradiação cíclica, descrita no item 3.6.6. Os resultados obtidos na análise de cálcio em amostras de osso referência A-3/74 estão indicados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Teor de cálcio na matriz osso A-3/74.

Amostra	massa	% de cálcio
O-5	0,30731	31,9 ± 4,2
A3-1	0,24453	32,9 ± 4,6
O-7	0,21590	31,4 ± 3,8
O-5	0,30731	31,1 ± 3,7
Média		31,8 ± 4,1
Teor Certificado		31,30 ± 0,30

A amostra de osso 104 também foi estudada empregando-se a irradiação cíclica, obtendo-se o valor de (25,9 ± 3,6)% de cálcio.

### 4.3 Análise do magnésio

Uma amostra de osso referência A-3/74 pesando 0,30755 g foi irradiada por uma hora para a determinação do teor de magnésio via reação  $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$ . Após um tempo de espera de 2 minutos, procedeu-se à contagem gama por meio do fotopico de 1368,5 keV do  $^{24}\text{Na}$ , durante 15 horas. Na Tabela 4.8 estão relacionados todos os parâmetros usados e os resultados desta análise.

Tabela 4.8 Parâmetros de irradiação e resultados da análise do magnésio.

Amostra osso	A-3/74
massa	0,30755 g
tempo de irradiação	1 hora
tempo de espera	2 minutos
tempo de contagem	15 horas
Teor determinado de Mg	0,5%
Valor de literatura <sup>31</sup>	0,65 ± 0,03%

## 5 DISCUSSÕES E CONCLUSÃO

Foram realizadas análises de fósforo na matriz osso, (Tabela 4.1), irradiando-se diferentes massas de osso referência, intercalando com irradiações do branco. Todos os resultados obtidos foram homogêneos dentro de um nível de significância de 0,1 e o teor médio encontrado para o fósforo foi de  $(15,6 \pm 1,8)\%$ , que é concordante com o teor certificado  $(15,50 \pm 0,5)\%$ .

Utilizando outro procedimento de análise de fósforo, para a matriz osso, uma mesma amostra foi irradiada cinco vezes, após o decaimento total do  $^{28}\text{Al}$ . O teor do fósforo  $(16,2 \pm 1,8)\%$ , foi concordante com o obtido ao se irradiarem amostras com diferentes massas (Tabela 4.2).

O resultado da análise de fósforo para o osso 104  $(16,0 \pm 1,8)\%$ , (Tabela 4.3) foi comparado com os obtidos por *OLIVEIRA*<sup>15</sup>  $(16,4 \pm 1,0)\%$  usando o método instrumental de análise por ativação com nêutrons térmicos e por *MADI* e *CUNHA*<sup>21</sup>  $(15,33\%)$  que empregou a ativação com nêutrons de 14 MeV. Os valores comparados são concordantes.

Para a determinação de fósforo na matriz leite, foram analisadas amostras padrão da Agência, (Tabela 4.5). Irradiando-se a mesma

amostra por quatro vezes, o resultado obtido ( $0,9 \pm 0,1$ )% foi concordante com o valor certificado ( $0,910 \pm 0,102$ )%. O valor do teor de fósforo obtido para o leite comercial ( $0,7 \pm 0,1$ )% é menor do que o teor da amostra padrão da Agência, (Tabela 4.4).

Para as análises de fósforo em fertilizante, utilizou-se uma amostra comercial que se mostrou livre de interferentes. Os resultados foram reprodutíveis, sendo obtido o teor médio de fósforo de ( $23,7 \pm 2,7$ )%. O resultado foi concordante com o teor de fósforo obtido por meio da análise gravimétrica (25,9%), realizada pela firma fornecedora do fertilizante.

Foi também usada a técnica da irradiação cíclica para a determinação de fósforo e cálcio em amostras de leite e osso, respectivamente.

A amostra de leite referência A-11 foi irradiada por cinco ciclos, com tempos de espera e de reirradiação da mesma ordem de grandeza da meia-vida do  $^{28}\text{Al}$ . Mesmo com poucos ciclos apresentou teor de fósforo concordante de ( $1,0 \pm 0,1$ )% com o teor certificado ( $0,910 \pm 0,102$ )%.

A irradiação cíclica também se mostrou viável na análise de cálcio em amostras de osso. Empregando-se cinco ciclos de irradiação, o teor de cálcio obtido no osso A-3/74 foi de ( $31,8 \pm 4,1$ )%, concordante com o valor certificado de ( $31,30 \pm 0,30$ )%<sup>31</sup>.

A amostra de osso 104 apresentou teor de cálcio abaixo do teor da amostra da Agência, o que pode ser devido à várias causas como por exemplo, origem do material (pernas de bezerros vivos, sujeitos a condições críticas de alimentação).

Para completar a análise de osso, foi feita a determinação do teor de magnésio. O teor obtido foi de 0,5%, próximo ao certificado ( $0,65 \pm 0,03$ )%. Esta análise poderia ser aprimorada, aplicando-se a técnica da análise por ativação cíclica, para melhorar a estatística de contagem e a precisão na determinação do magnésio. Esta análise foi feita em caráter experimental apenas para mostrar a potencialidade do método empregado neste trabalho.

Para a análise precisa do teor de magnésio no osso, é necessário avaliar a extensão da interferência do sódio, formado na reação  $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ , monitorando a reação  $^{23}\text{Na}(n,\alpha)^{20}\text{F}$ . Neste trabalho, não foi possível essa averiguação, porque o  $^{20}\text{F}$  tem meia-vida de 11 segundos. A adoção de um sistema automático de transporte de amostras possibilitaria este tipo de análise.

Neste trabalho, os resultados obtidos nas análises de fósforo e cálcio, apresentaram erros que variaram de 12% a 15%. As principais causas destes, devem-se aos erros dos valores tabelados principalmente da secção de choque (10%). Os erros relacionados com as medidas experimentais são relativamente mais baixos como: eficiência de detecção gama (4,3%), contagem do fotopico  $\gamma$  (2,5% a 7%), contagem de nêutrons do sistema  $\text{BF}_3$  (0,5%). Dados de literatura mostram discrepância muito grande nos valores de secção de choque. Para a reação  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$  com nêutrons rápidos, encontram-se valores de secção de choque de  $132 \pm 10$  mb para energia do nêutron de  $E_n = 14,7$  MeV<sup>35</sup> e  $115 \pm 12$  mb para  $E_n = 14,9$  MeV<sup>36</sup>, enquanto para a reação  $^{44}\text{Ca}(n,p)^{44}\text{K}$ , valores de  $42 \pm 2$  mb e  $36 \pm 7$  mb<sup>35</sup>. Neste trabalho, utilizaram-se os valores de secção de choque compilados por *NANOKHIN et al.*<sup>14</sup> (Apêndice 1), que são os recomendados

pela Agência Internacional de Energia Atômica. Estes erros acumulados e propagados impedem que o erro na análise seja menor do que 10%.

Foram determinados os limites de detecção  $L_d$  para o fósforo e cálcio nas diversas matrizes empregando-se o método sugerido por *CURIE*<sup>37</sup>.

O limite de detecção  $L_d$ , menor valor da medida que pode ser detectada com boa margem de segurança, foi calculado a partir do valor da contagem da radiação de fundo e o seu respectivo desvio padrão. Para transformar o valor de  $L_d$  em unidade de massa, este foi comparado com a atividade de um padrão com teores de cálcio e fósforo conhecidos. Os limites de detecção obtidos estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Limites de detecção dos elementos nas amostras analisadas.

Elemento	Matriz	Tipo de irradiação	$L_d$ (mg/100 mg de amostra)
fósforo	osso	convencional	0,24
fósforo	leite	convencional	0,12
fósforo	leite	cíclica	0,04
fósforo	fertilizante	convencional	0,44
cálcio	osso	cíclica	14,3

Foi verificado, para cada um dos elementos estudados, quais seriam os interferentes na análise. Na análise de fósforo, pela reação  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ , um possível interferente seria o  $^{28}\text{Si}$ , pela reação  $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ . Para verificar esta interferência, foi monitorado o pico do  $^{29}\text{Al}$ , que também é formado na presença de silício na amostra pela reação  $^{29}\text{Si}(n,p)^{29}\text{Al}$ . Pelo espectro gama obtido em cada uma das irradiações, não foi constatada a interferência do silício. Este está presente em quantidades muito pequenas nas matrizes estudadas. Para o leite, por exemplo, o teor de silício é de 3,4  $\mu\text{g}$  Si/100 mg de amostra.

Para o cálcio, a reação interferente seria  $^{45}\text{Sc}(n,2p)^{44}\text{K}$  porém, a secção de choque para a reação de formação do  $^{44}\text{K}$  via  $^{45}\text{Sc}$  é muito pequena, como também a quantidade de  $^{45}\text{Sc}$  no leite é desprezível (0,018 ng Sc/100 mg de amostra).

Por fim, na irradiação da folha de alumínio para a calibração do monitor de nêutrons, não há interferentes, uma vez que se utilizou material de alto grau de pureza (99,999% de Al).

Como foi discutido no Capítulo 2, um dos problemas relacionados com a análise por ativação com nêutrons produzidos em aceleradores do tipo Van de Graaff é a instabilidade do fluxo de nêutrons. Alguns autores comentam que este problema foi solucionado através do emprego de um monitor de nêutrons calibrado, porém não expõem claramente o método usado para tal correção. Desta maneira, foi preciso desenvolver e testar um método para realizar tal correção, dispensando a irradiação de um monitor juntamente com a amostra.

A partir da equação básica da análise por ativação, foi feito no presente trabalho o desenvolvimento de equações matemáticas, levando-se em conta a variação do fluxo de nêutrons em pequenos intervalos de tempo. As equações 2.11 e 2.28 permitem determinar os elementos em análise com precisão e exatidão. A apresentação da seqüência das equações matemáticas é uma grande contribuição desta dissertação, uma vez que na literatura essas não são mencionadas.

O método desenvolvido foi aplicado em uma folha de alumínio irradiada, que, por formar dois radionuclídeos com meias-vidas diferentes ( $^{24}\text{Na}$ ,  $T_{1/2} = 14,97$  horas, e  $^{27}\text{Mg}$ ,  $T_{1/2} = 9,47$  minutos), permitiu a calibração do detector pela contagem do  $^{24}\text{Na}$  e a comprovação do método de cálculo de atividade, pela medida da contagem do  $^{27}\text{Mg}$ .

Durante a irradiação da folha de alumínio, forçou-se uma grande variação do fluxo de nêutrons durante o tempo de 610 segundos de irradiação, utilizando-se um detector  $\text{BF}_3$  como monitor da produção de nêutrons. Procedeu-se à contagem do  $^{27}\text{Mg}$  e  $^{24}\text{Na}$  após 2 minutos e 1 h e 42 minutos de decaimento, respectivamente. A partir da contagem do  $^{24}\text{Na}$ , foi calibrado o detector de  $\text{BF}_3$ , como descrito no item 3.5. As contagens de nêutrons registradas no  $\text{BF}_3$  foram divididas em intervalos de 10 segundos, sendo calculados os valores médios de  $\phi_i$  de cada intervalo, a partir do valor calibrado de  $C_m/\phi_m$ .

A seguir, a atividade do  $^{27}\text{Mg}$ , foi calculada utilizando-se os valores de  $\phi_i$  na Equação 2.10, desenvolvida neste trabalho, obtendo-se o valor da atividade de 728 Bq. Para comprovar o método de cálculo, o valor da atividade calculada (728 Bq) foi comparado com o valor da atividade obtida (711 Bq)<sup>38</sup> usando-se a contagem do foto-pico do  $^{27}\text{Mg}$  na Equação

2.4, fornecida em literatura<sup>12</sup>, que requer o conhecimento da eficiência do sistema de contagem gama. Pode-se constatar que os valores são concordantes, apresentando um desvio de 2,4%.

Os experimentos realizados neste trabalho mostraram que a calibração do sistema BF<sub>3</sub> e a divisão do espectro de contagem de nêutrons em pequenos intervalos de tempo proporcionam bons resultados de análise de fósforo de cálcio, dispensando o uso da folha de alumínio como monitor de fluxo para cada irradiação.

Outro problema solucionado foi o de determinar o cálcio nas amostras de osso com nêutrons de 14 MeV. A reação mais viável para esta determinação,  $^{44}\text{Ca}(n,p)^{44}\text{K}$ , possui pequena produção de  $^{44}\text{K}$  devido a baixa seção de choque e principalmente a baixa abundância isotópica natural do  $^{44}\text{Ca}$ . Para esta análise, foi usada a técnica da irradiação cíclica, adaptando o método de correção da flutuação de fluxo desenvolvido para a análise de fósforo em osso.

Os tempos de irradiação, espera, contagem e de reirradiação, foram adaptados para as condições de irradiação e contagem disponíveis no laboratório. Os tempos de espera e de reirradiação, adotados para a análise de fósforo na matriz de leite por irradiação cíclica, foram da ordem de uma meia-vida do elemento formado ( $^{28}\text{Al}$ ).

Apesar de todas as dificuldades, as análises foram realizadas e os resultados obtidos mostraram a viabilidade da análise por ativação com nêutrons de 14 MeV como método alternativo para as análises de fósforo e cálcio quando se desejam resultados rápidos.

Podem-se destacar algumas vantagens na utilização de nêutrons de 14 MeV para a análise de cálcio e fósforo:

- a) - método não-destrutivo - não requer métodos químicos laboriosos e possibilita a reirradiação da amostra para a confirmação dos resultados ou que a amostra seja analisada por outros métodos;
- b) - o tempo total de análise é mais curto. O resultado pode ser apresentado em poucas horas, após a irradiação;
- c) - com uma mesma amostra, após a análise e o decaimento de um determinado radionuclídeo, pode-se efetuar a análise de outros radionuclídeos, que também podem ser de interesse.

Em particular nas análises de osso, além da análise de cálcio e fósforo, a determinação de magnésio também pode ser realizada com rapidez e boa margem de precisão. Além da análise de cálcio, fósforo e magnésio, existe a possibilidade da determinação de flúor porém atualmente este tipo de análise é dificultada pela condição de transporte da amostra do laboratório para a sala de contagens, feita manualmente, o que impede a análise de radioisótopos formados com meia-vida curta, como no caso do flúor determinado pela reação  $^{19}\text{F}(n,p)^{19}\text{O}$ , produzindo um radioisótopo com meia-vida de 27,1 segundos.

Como trabalho futuro, está sendo elaborado junto com a Coordenadoria de Projetos Especiais (COPESP) projeto de instalação de um sistema pneumático de irradiação para a análise de elementos de meia-vida curta. Este sistema reduz o tempo de decaimento e de reirradiação nas irradiações cíclicas. O arranjo para a análise de material pós-irradiado se constituirá: de um detector de germânio de alta pureza, instalado em uma blindagem ao lado do acelerador Van de Graaff, de um sistema pneumático

para o transporte da amostra da posição de irradiação para a posição de contagem, de um monitor de nêutrons ( $\text{BF}_3$ ), de um sistema eletrônico para controlar a abertura do feixe de dêuterons, iniciando a irradiação e a contagem do monitor de nêutrons. Ao final da irradiação o sistema de controle eletrônico deve interromper o feixe de dêuterons, dando início ao transporte da amostra para a posição de contagem. O sistema eletrônico, além de controlar toda a operação, estará acoplado a um microcomputador, o qual fará toda a aquisição de dados.

Este sistema não seria oneroso, pois todo o desenvolvimento de *software*, da eletrônica de controle, do projeto e construção do sistema seria feito usando-se recursos disponíveis no IPEN e na COPESP. O pré-projeto apresentado no Apêndice 3 foi realizado pelo engenheiro mecânico Antonio Nicolau Newmman e pelo projetista Giovane Queiros ambos funcionários da COPESP.

Com este sistema instalado, poder-se-ia ampliar, em muito, o número de elementos a ser analisados, realizar um número maior de ciclos de irradiação e abrir caminho para a utilização de nêutrons de 14 MeV para outras aplicações, tais como determinação de secção de choque, análise de óleos lubrificantes, análises de ossos para pesquisa em nutrição animal e para diagnósticos de doenças ósseas.

## APÊNDICE 1

Tabela A.1 - Reações utilizadas neste trabalho para a determinação do cálcio, fósforo e magnésio e seus respectivos parâmetros nucleares<sup>14, 33, 39</sup>.

Reação	$\sigma$ (mb) <sup>14</sup>	$T_{1/2}$ <sup>14</sup>	$E_\gamma$ (keV) <sup>14</sup>	f (%) <sup>14</sup>	$f_\gamma$ <sup>33</sup>	$E_t$ (MeV) <sup>39</sup>
$^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$	$106 \pm 11$	2,25 min	1779,0	100	1,00	2,007
$^{44}\text{Ca}(n,p)^{44}\text{K}$	$40 \pm 4$	22,17 min	1157,0	2,09	0,582	4,989
$^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$	$176 \pm 7$	14,97 h	1368,5	78,99	1,00	4,931
$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	$71 \pm 8$	9,47 min	843,7 1014,43	100	0,718 0,282	1,896
$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	$117 \pm 2$	14,97 h	1368,5 2754,9	100	1,00 0,999	3,249

em que:

$\sigma$  = secção de choque;

$T_{1/2}$  = meia-vida;

$E_\gamma$  = energia do foto-pico;

f = abundância isotópica

$f_\gamma$  = intensidade da radiação gama emitida;

$E_t$  = energia de limiar da reação;

## APÊNDICE 2

### CÁLCULO DA ÁREA DO FOTO-PICO<sup>40</sup>

A Figura A.1 mostra a área do foto-pico de um determinado emissor gama, onde está representado o número de contagens por canal.

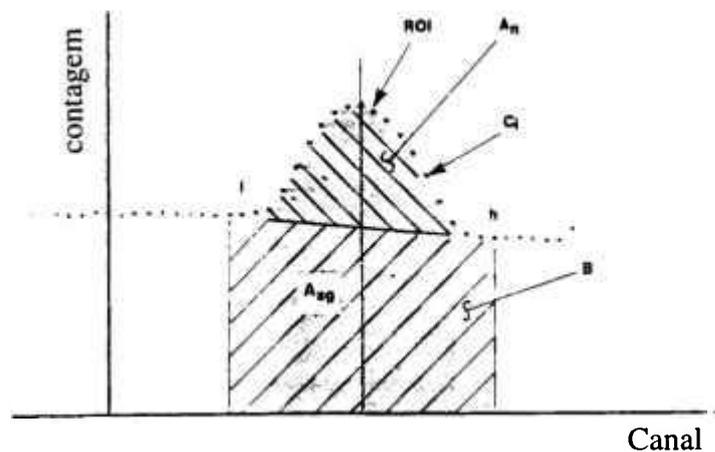


Figura A.1 - Áreas do pico usadas para cálculo da radiação de fundo.

A área da radiação de fundo é calculada pela equação A.1.

$$B = \left( \sum_{i=1}^{l+2} C_i + \sum_{i=h-2}^h C_i \right) \frac{h-1+1}{6} \quad (\text{A.1})$$

Em que:

B = a área da radiação de fundo.

l = o limite inferior da região de interesse

h = o limite superior da área de interesse

$C_i$  = contagem do canal i

6 = o número de canais usados (três de cada lado)

A área total do foto-pico corresponde a soma de todos os canais marcados na região de interesse, ou seja;

$$A_g = \sum_{i=l}^h C_i \quad (\text{A.2})$$

Em que;

$A_g$  = contagem total na área de interesse

A área total ajustada corresponde a soma de todos os canais marcados como região de interesse, mas não usados como cálculo do “BG”, ou seja;

$$A_{ag} = \sum_{i=l+3}^{h-3} C_i \quad (\text{A.3})$$

Em que;

$A_{ag}$  = área total ajustada na região de interesse

A área líquida é a área total ajustada menos o “BG” ajustado, ou seja;

$$A_n = A_{ag} - \frac{B(h-1-5)}{(h-1+1)} \quad (\text{A.4})$$

Em que;

$A_n$  = área líquida da região de interesse

O erro da área líquida é a raiz quadrada da soma dos quadrados dos erros da área total ajustada e do erro ponderado do “BG” ajustado. O erro do “BG” ponderado foi calculado pela razão entre a largura do pico ajustado e o número de canais usados para calcular o “BG” ajustado, ou seja;

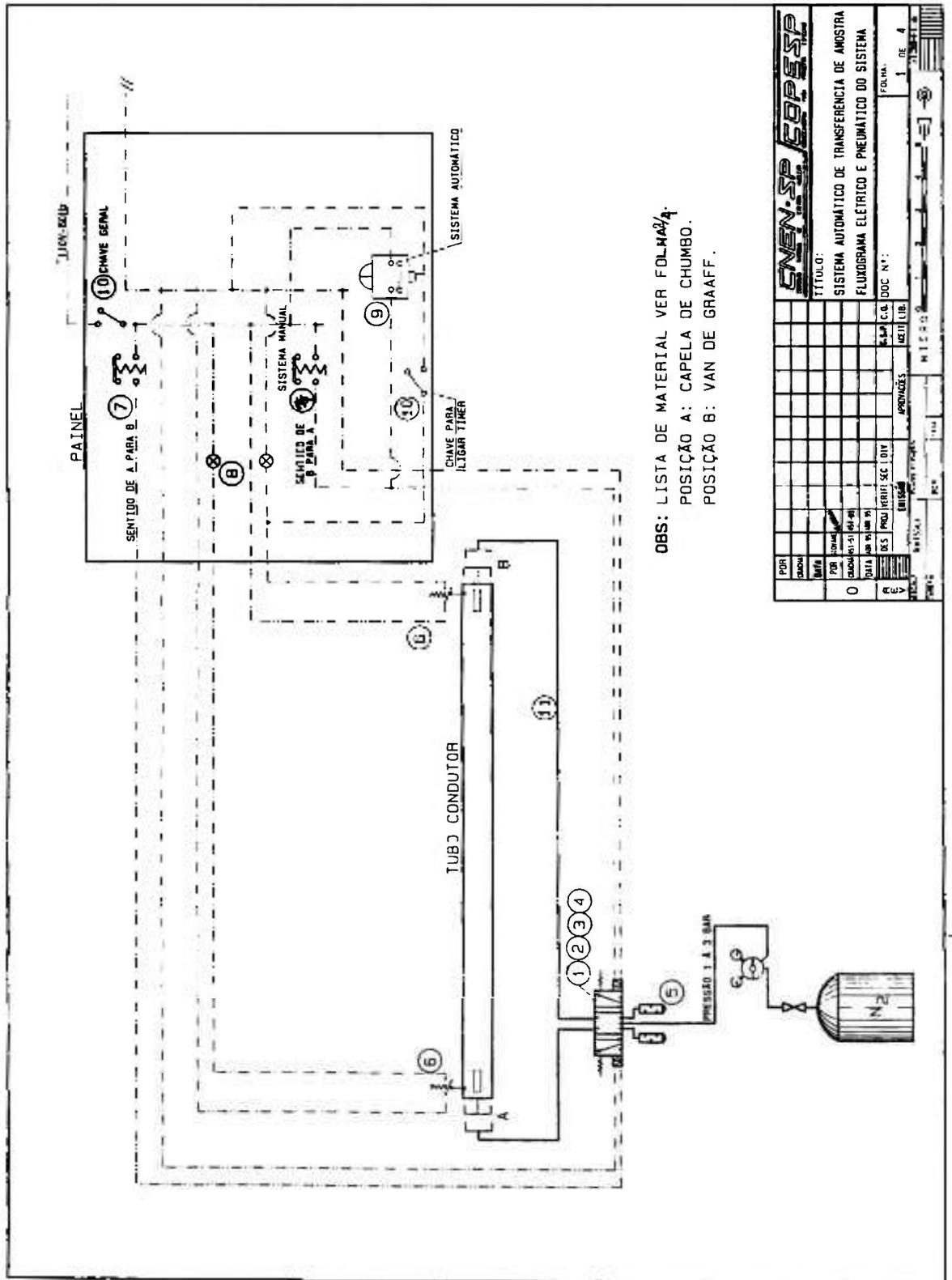
$$\sigma_{An} = \sqrt{A_{ag} + \left(\frac{h-1-5}{6}\right)\left(\frac{h-1-5}{h-1+1}\right)B} \quad (\text{A.5})$$

Em que;

$\sigma_{An}$  = erro da área líquida da região de interesse

APÊNDICE 3

Projeto do sistema de irradiação pneumático de irradiação de amostras.

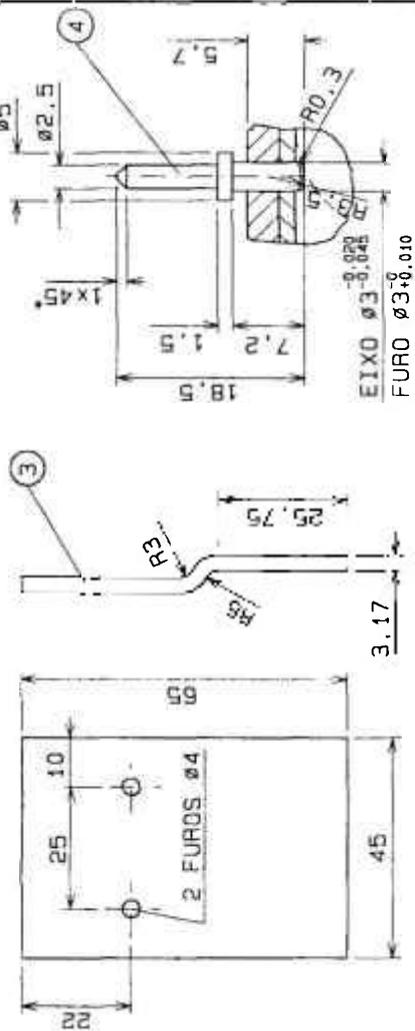
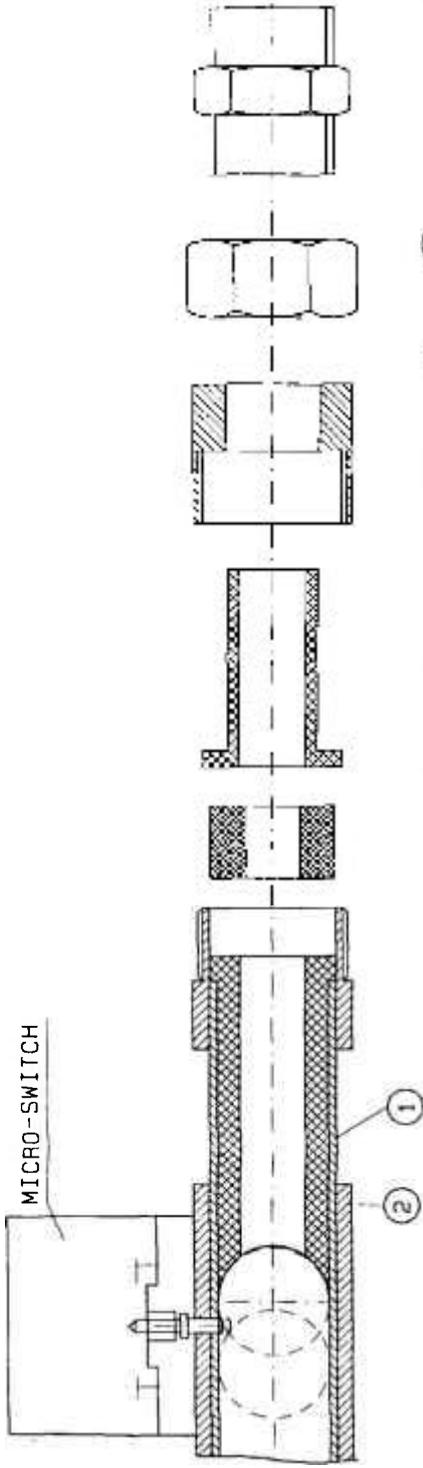


OBS: LISTA DE MATERIAL VER FOLHA/A.  
 POSIÇÃO A: CAPELA DE CHUMBO.  
 POSIÇÃO B: VAN DE GRAAFF.

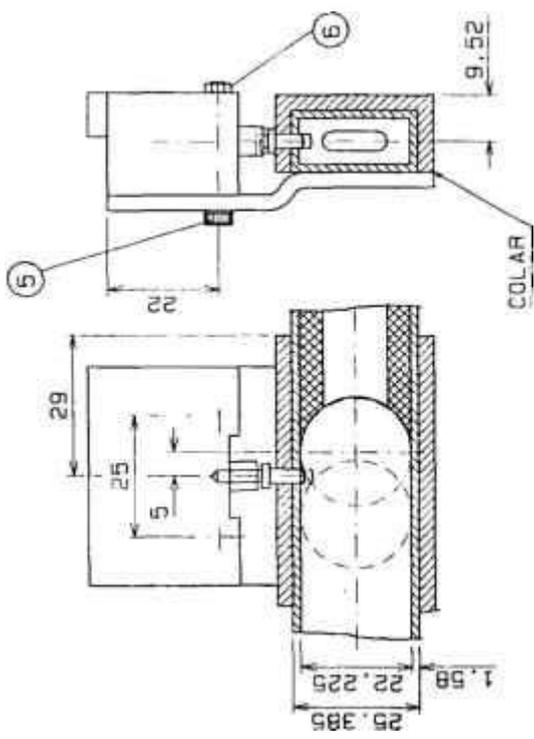
PDR		TÍTULO:		FOLHA	
Nome	Proj. / Exec.	SISTEMA AUTOMÁTICO DE TRANSFERÊNCIA DE AMOSTRA		1 DE 4	
DATA	PROJ. / EXEC. / SEC. / DIV.	FLUXOGRAMA ELÉTRICO E PNEUMÁTICO DO SISTEMA		C.A.P. / C.A. / DOC. N.º	
APROVAÇÕES		AUT. / LIB.		M. T. S. S.	
PROJ. / EXEC. / SEC. / DIV.		M. T. S. S.		M. T. S. S.	

11	—	MANGUEIRA PARA CONDUÇÃO DO GÁS (REF. FESTO, COD. PUG)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
10	2	CHAVE COMUTADORA PARA 2 POSIÇÕES FIXAS, (NA-NF) (REF. TELEMECANIQUE TIPO XB2 -BJ25)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
9	1	RELÉ DE TEMPO DIGITEMP-ULTRA (REF. PEXTRON, TIPO DG 110V-60Hz) PARA DOIS COMANDOS.	COMERCIAL	OU SIMILAR					
8	2	SINALISADOR DE COR VERDE, 110V-60Hz (REF. TELEMECANIQUE CÓDIGO XB2-MV-733)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
7	2	BOTÃO À IMPULÇÃO (REF. TELEMEC. CÓDIGO XB2-BA31)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
6	2	MICRO-SWITCH -110V-60Hz (REF. TELEMEC. COD.XC1-ZP2005)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
5	2	SILENCIADOR PARA VÁLVULA (REF. FESTO, CÓDIGO U1/4 B)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
4	2	SOLENOIDE PARA VÁLVULA-110V-60Hz (REF. FESTO, CÓDIGO-MSFW-110)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
3	3	CONEXÕES PARA ENTRADA E SAÍDA DE GÁS DA VÁLVULA (REF. FESTO, CÓDIGO CK1/4-PK6)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
2	1	BASE PARA VÁLVULA (REF. FESTO, CÓDIGO NAS-1/4)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
1	1	VÁLVULA DE ATUAÇÃO ELÉTRICA 5/3 VIAS-R1/4. (REF. FESTO, CÓDIGO MFH-5/3-GD18)	COMERCIAL	OU SIMILAR					
POS. QUANT.		DENOMINAÇÃO E DIMENSÕES	MATERIAL	OBSERVAÇÕES					
POR CRACHÁ DATA		 CNEN-SP COPEESP COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR COORDENADORIA PARA PROJETOS ESPECIAIS							
POR GIOVANE CRACHÁ 451-51 451-03 DATA ABR 95 ABR 95		TÍTULO: SISTEMA AUTOMÁTICO DE TRANSFERÊNCIA DE AMOSTRA LISTA DE MATERIAIS							
REV	DES	PROJ	VERIF	SEC	DIV	G.S.P.	C.O.	DOC N°:	FOLHA:
	EMISSION		APROVAÇÕES		ACEIT	LIB.	2 DE 4		
ESCALA: SEM ESCALA		CLASSIFICAÇÃO:		MICRO					
TAREFA:		POR	DATA	GIOVANE, DGN					

MICRO-SWITCH



POS. QUANT.	DENOMINAÇÃO E DIMENSÕES	MATERIAL	PESO	OBSERVAÇÕES
6 4	PORCA SEXTAVADA M3x0,5	ABNT-316	DIN-934	
5 4	PARAFUSO C/ SEXT. INT. M3x0,5x30	ABNT-304	DIN-912	
4 2	PINO Ø5x18,5	ABNT-304		
3 2	BASE CH. 3.17x45x65	ALUMÍNIO		
2 2	CAMISA U 15,6x31,7x3,17x82	ALUMÍNIO	CBA-CODIGO U-019	
1 1	TUBO Ø 1" x 1/2" x 1/16"	ALUMÍNIO	CBA-CODIGO K-004	



**ENW-SP**  
 EMPRESA DE ENGENHARIA E PROJEÇÃO PARA INDÚSTRIA CONTINUA

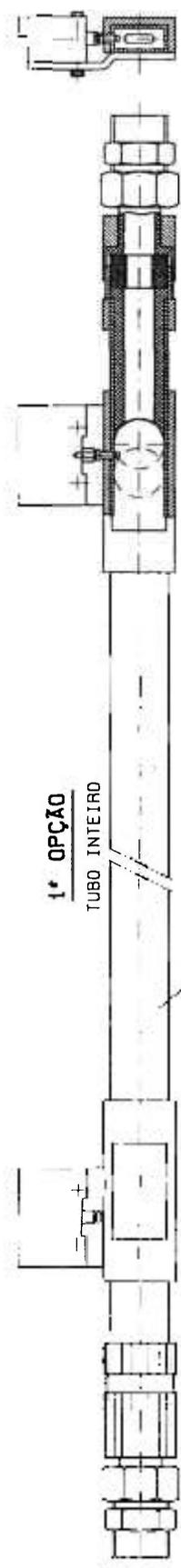
TÍTULO:  
 SISTEMA AUTOMÁTICO DE TRANSFERÊNCIA DE AMOSTRA  
 DETALHE DE FIXAÇÃO DA CHAVE FIN DE CURSO  
 E TRAVAMENTO DA AMOSTRA.

PROJ. DATA: 15/11/82  
 DES. PROJ. VERIF. SEC. DIV. DATA: 15/11/82

APROVAÇÕES: [assinatura] DATA: 15/11/82

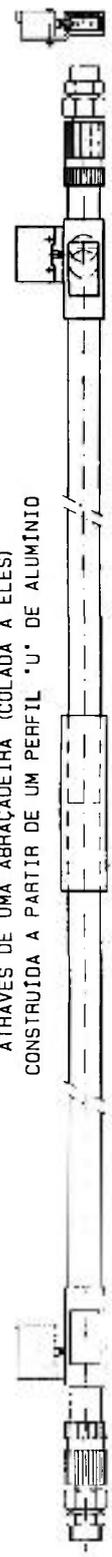
FOLHA: 3 DE 4

MICRO-FILME



**1ª OPÇÃO**  
TUBO INTEIRO

TUBO DE ALUMÍNIO 1" x 1/2" x 1/16"  
CÓDIGO CBA: K-004



**2ª OPÇÃO**

AS DUAS METADES DOS DUTOS PODERÃO SER UNIDAS  
ATRAVÉS DE UMA ABRAÇADEIRA (COLADA A ELES)  
CONSTRUIDA A PARTIR DE UM PERFIL "U" DE ALUMÍNIO

PERFIL DE ALUMÍNIO 1 1/4" x 1/8" x 300mm  
CÓDIGO CBA: U019

POR	ELABORADO	DATA	PROJ	PROJ	SEC	DIV	APROVAÇÕES	G.S.P. C.O.	DOC. N.º	FOLHA
										4 DE 4
<p><b>ENEN-SP</b> EMPRESA NACIONAL DE ENGENHARIA E NUCLEAR</p> <p>TÍTULO: SISTEMA AUTOMÁTICO DE TRANSFERÊNCIA DE AMOSTRA OPÇÕES PARA A MONTAGEM DO TUBO CONDUTOR</p>										
<p>EMISSÃO</p>										

APÊNDICE 4

CURVAS DAS SECÇÕES DE CHOQUE PARA AS REAÇÕES UTILIZADAS NESTE TRABALHO<sup>14</sup>.

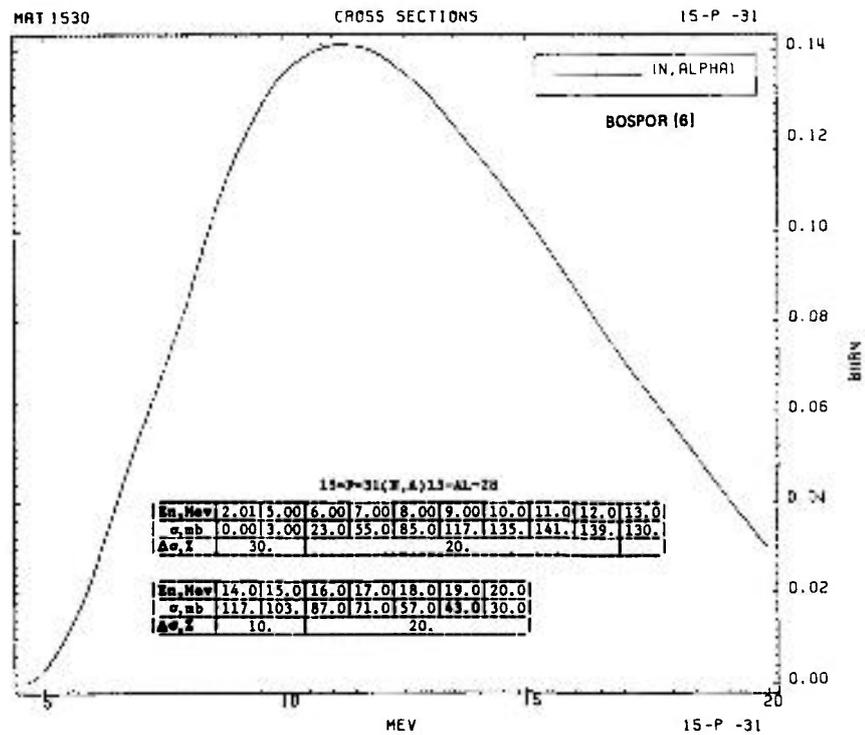


Figura A.2 - Curva da secção de choque para a reação  $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ .

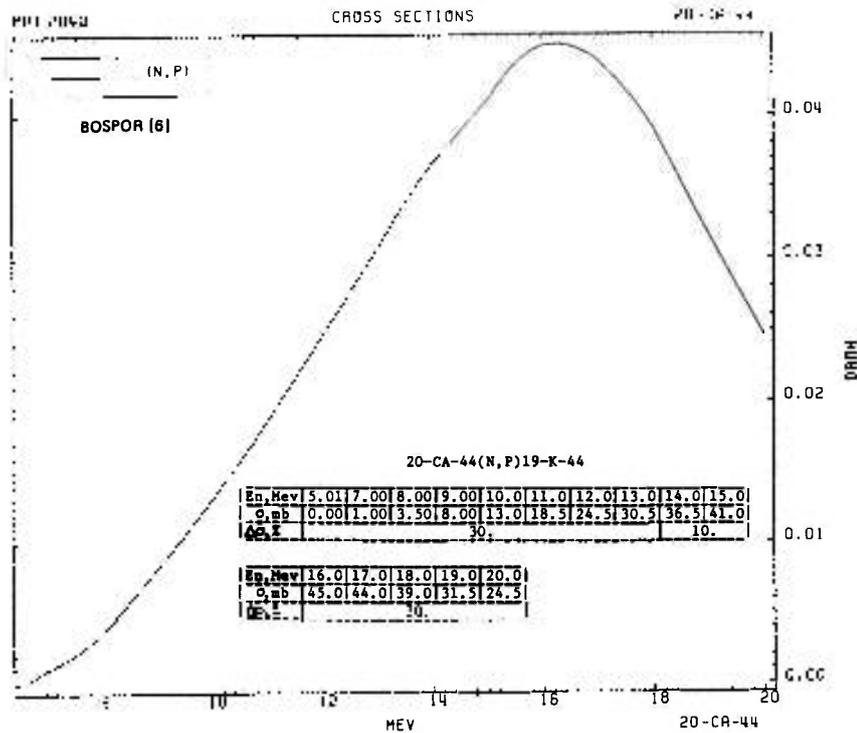


Figura A.3 - Curva da secção de choque para a reação  $^{44}\text{Ca}(n,p)^{44}\text{K}$ .

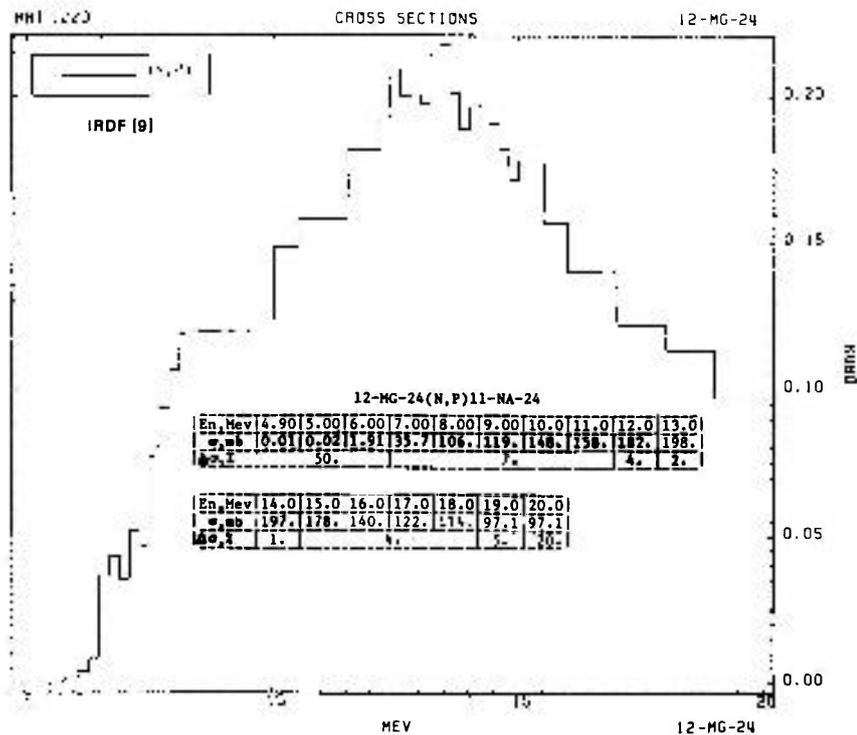


Figura A.4 - Curva da secção de choque para a reação  $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$ .

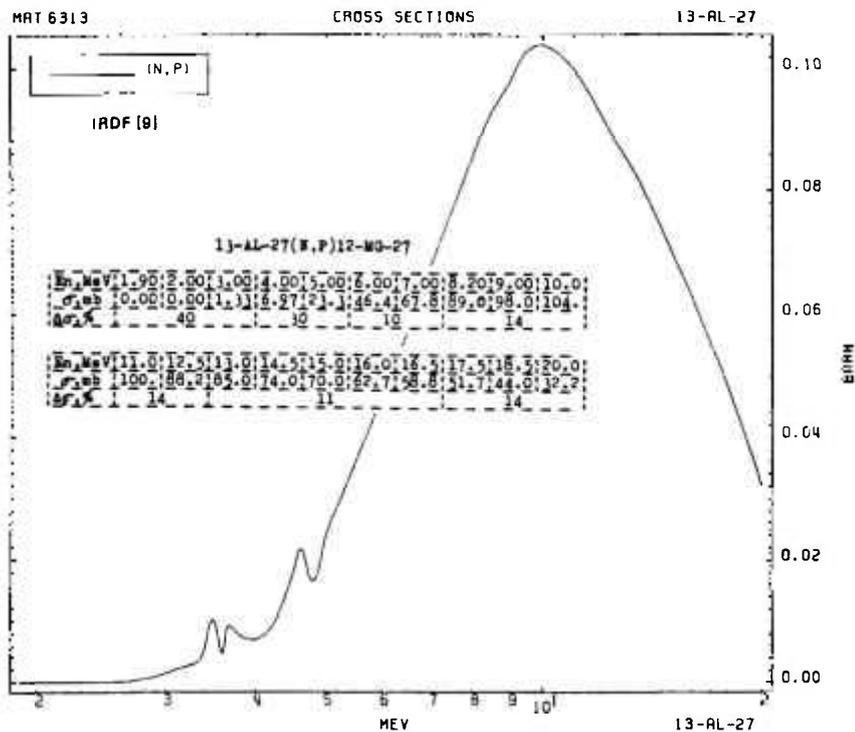


Figura A.5 - Curva da secção de choque para a reação  $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$ .

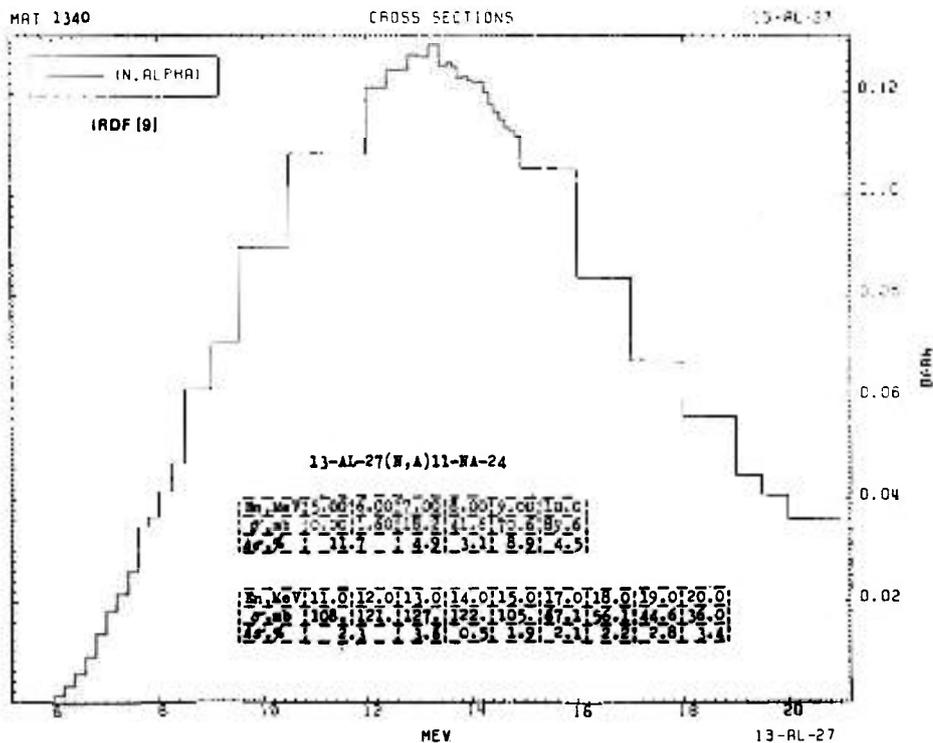


Figura A.6 - Curva da secção de choque para a reação  $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição de plantas*. S. l., Ceres, 1980.
- 2 MAYNARD, L. A.; LOOSLI, J. K.; HINTZ, H. F.; WARNER, R. G. *Nutrição animal*. 3. ed. Rio de Janeiro, R. J.: Freitas Bastos, 1984.
- 3 RAW, I.; FREEDMAN, A.; MENNUCCI, L. *Bioquímica: fundamentos para as ciências biomédicas*. São Paulo: McGraw-Hill, 1981.
- 4 WILLIAMS, *Tratado de endocrinologia*. 7. ed. São Paulo: Manole.
- 5 MARTIN, L. C. T. *Nutrição mineral de bovinos de corte*. São Paulo: Nobel, 1993.
- 6 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Escola de Verão em Física Nuclear Experimental, 4., 05 - 16 Fevereiro, 1990, São Paulo. IPEN, 1990. (Apostila).
- 7 MASUMOTO, K.; YAGI, M. Determination of phosphorus in low-alloy steels by alpha-particle activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 130, n. 2, p. 243-250, 1989.
- 8 POLAND, J. E.; KORMALI, K. M.; JAMES, W. D.; SCHWEIKERT, E. A. On the determination of phosphorus via charged particle activation analysis. I Charged particle reactions on phosphorus. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 91/1, p. 173-178, 1985.
- 9 KORMALI, S. M.; JAMES, W. D.; POLAND, J.E.; SCHWEIKERT, E.A. On the determination of phosphorus via charged particle activation analysis. II Destructive and nondestructive determination of phosphorus in different matrices. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 91/1, p. 179-183, 1985.
- 10 SEGEBADE, C.; WEISE, H. -P.; LUTZ, G. J. *Photon activation analysis*. Berlin.: De Gruyter, 1987.

- 11 KAPLAN, I. *Física nuclear*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- 12 TRAVESI, A. *Analisis por activation neutronica. Teoria práctica y aplicaciones*. Madrid: J.E.N., 1975.
- 13 DE BRUIN, M. Present and future position of neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 160, n. 1 p. 31-40, 1992.
- 14 MANOKHIN, A. B.; PASHCHENKO, A. B.; PLYASKIN, V. I.; BYCHKOV, V. M.; PRONYAEV, V. G. *Handbook on nuclear activation data*. Viena.: IAEA, 1987. (Technical reports series, 273).
- 15 OLIVEIRA, R. M.; *Estudo da determinação de fósforo em amostras biológicas*. São Paulo: 1994. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1994.
- 16 ALFASSI, Z. B.; LAVI, N. Simultaneous determination of sodium, magnesium, aluminium, silicon and phosphorus by instrumental neutron-activation analysis using reactor and epithermal neutrons. *Analyst*, v. 109, p. 959-962, 1984.
- 17 IRIGARAY, J. L.; CAPELANI, J. C.; CHABARD, J. L. Dosage par neutrons rapides des elements P, Ca et N dans une biopse osseuse avant une analyse histologique. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NUCLEAR ACTIVATION TECHNIQUES IN LIFE SCIENCES, 22 - 26 May, 1978, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1979. P. 433 - 445.
- 18 CHINDHADE, V. K.; GOGTE, V. D.; JOGLEKAR, A. G.; BHORASKAR, V. N. Estimation of fluorine and phosphorus in bones using 14 MeV neutron activation analysis. *Radioch. Radioanal. Lett.*, v. 52/3, p. 141-148, 1982.
- 19 WOITTEZ, J. R. W.; DAS, H. A. Determination of calcium, phosphorus and fluorine in bone by instrumental fast neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, v. 59, n. 1 p. 213-219, 1980.
- 20 PEPELNIK, R. Capability of the 14 MeV neutron activation analysis at  $3.10^{10}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> with respect to sensitivities and interferences of all useful reactions. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, v. 112, n. 2, p. 435 - 452, 1987.

- 21 MADI F°, T.; CUNHA, I. I. L. Determinação de fósforo em amostras de osso por análise por ativação usando nêutrons rápidos. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 4., 05-09 Julho 1992, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: ABEN, 1992. v. 2, p. 857 - 859.
- 22 BEJARANO, P. R. *Determination of phosphorus in kiwicha using analysis for activation with fast neutrons*. Lima: 1990. Dissertação (Mestrado) - Instituto Peruano de Energia Nuclear, 1990.
- 23 WASEK, M.; HAMMER, W.; SZOPA, Z.; STERLINSKI, S.; DYBCZYNSKI, R.; KULISA, K. *The elaboration of the method of phosphorus and potassium determination in plant materials with the use of 14 MeV neutron generator in the new constructed laboratory dedicated for nitrogen determinations*. Warsaw.: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, p. 54 - 55, 1993.
- 24 SCHARF, W. *Particle accelerators and their uses*. Warsaw.: Harwood, 1986, v. 4, part 1.
- 25 PENTEADO F°, A. C. *Irradiações no reator e cálculos de ativação*. São Paulo: 1972 (IEA-Inf-23).
- 26 HOSTE, J.; BEEK, J. O.; GIJBELS, R.; ADAMS, F.; WINKEL, P. V.; SOETE, D. *Instrumental and radiochemical activation analysis*. London: CRC, 1971.
- 27 BERRETTA, J. R.; CUNHA, I. I. L.; MADI F°, T. Determinação de fósforo em amostras de osso com nêutrons de 14 MeV usando Al e Ba como monitores de fluxo. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2., 25-29 Outubro, 1993, Caxambu. *Anais...* Caxambu: ABEN, 1993. v. 1, p. 33 - 34.
- 28 KAWADE, K.; YAMAMOTO, H.; YAMADA, T.; KATOH, T.; IIDA, T.; YAKAHASHI, A. *Measurement of formation cross sections of short-lived nuclei by 14 MeV neutrons - Mg, Si, S, Cl, Cr, Zn, Ga, Y, In*. Tokyo: Japan Atomic Energy Research Institute, Oct. 1990. (JAERI-M 90-171 1990).
- 29 GIVENS, W. W.; MILLS, W. R.; CALDWELL, R. Cyclic activation analysis. *Nucl. Instr. Methods*, v. 80, p. 95-102, 1970.
- 30 ALFASSI, Z. B. *Activation analysis*. London: CRC, 1990. v.2.

- 31 BEM, H.; RYAN, D. E. Determination of selected elements in bone samples by neutron activation and  $\gamma$  spectrometry. *Anal. Chem. Acta*, v. 135, p. 129-135. 1982.
- 32 KAWADE, K.; EZUKA, M.; YAMAMOTO, H.; SUGIOKA, K.; KATOH, T. Efficiency calibration of Ge(Li) detector at short source-to-detector distance. *Nucl. Instr. Methods*, v. 190, p. 101-106, 1981.
- 33 REUS, U.; WESTMEIER, W. Catalog of gamma rays from radioactive decay. Part II *At. Data Nucl. Data Tables.*, v. 29, n. 2., 1983
- 34 NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Massachusetts: Addison-Wesley, Reading, 1963.
- 35 HOLMBERG, P.; HYVÖNEN, M.; TARVAINEN, M. Cross-sections of 14 MeV neutron reactions on phosphorus and calcium. *J. Radioanal. Chem.*, v. 42, p. 477 - 484, 1978.
- 36 KRIVAN, V.; KRIVAN, K. Tabulation of calculated data on primary reaction interferences in 14-MeV neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* v. 29, p. 145 - 173, 1976.
- 37 CURIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.*, v. 4, n. 3, p. 586 - 593, 1968.
- 38 BERRETTA, J. R.; MADI F<sup>o</sup>, T. Calibração de um detector BF<sub>3</sub> para monitoração de fluxo de nêutrons de um acelerador tipo Van de Graaff. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5., 28 Agosto - 02 Setembro, 1994, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: ABEN, 1994, v. 2, p. 673 - 675.
- 39 NAKAGAWA, Y.; ASAMI, T.; YOSHIDA, T. *Curves and tables of neutron cross sections - Japanese evaluated nuclear data library version 3*. Tokyo: Japan Atomic Energy Research Institute, July, 1989. (JAERI 90-099).
- 40 EG&G ORTEC. *Maestro II software operator's manual*. Rev. A, ver. 1.30. OAK RIDGE: 1990.