



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

**Utilização de análise por ativação neutrônica em coincidência em amostras de
origem biológica e geológica.**

ANA GABRYELE MOREIRA DOS SANTOS

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

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

**São Paulo
2022**

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

**Utilização de análise por ativação neutrônica em coincidência em amostras de
origem biológica e geológica.**

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

ANA GABRYELE MOREIRA DOS SANTOS

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

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

**São Paulo
2022**

Fonte de Financiamento: IPEN/CNEN

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

Como citar:

MOREIRA DOS SANTOS, A. G. . **Utilização de análise por ativação neutrônica em coincidência em amostras de origem biológica e geológica..** 2022. 62 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

MOREIRA DOS SANTOS, ANA GABRYELE
Utilização de análise por ativação neutrônica em
coincidência em amostras de origem biológica e geológica. /
ANA GABRYELE MOREIRA DOS SANTOS; orientador FREDERICO
ANTONIO GENEZINI. -- São Paulo, 2022.
62 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência. 2.
Espalhamento Compton. 3. Efeito Bremsstrahlung. 4. Limite de
detecção. I. ANTONIO GENEZINI, FREDERICO, orient. II. Título.

Dedico este trabalho a todas que me acompanharam.

AGRADECIMENTOS

À Deusa regente deste universo, aos orixás, a minha família em especial, a minha mãe Lucia Moreira, meu pai Ednilton Teixeira, irmã Ana Jéssica, avó e madrinha Odete Moreira, tia Nieta Moreira, in memoria meu avô Antônio Moreira, padrinho João Pedro Moreira, aos meus primos da família Moreira, Paulinho, Edilene, Luana, Thaís, Patrícia, Carol, Thelma que sempre acreditaram e me incentivaram a buscar meus sonhos com muita sabedoria, resiliência e amor.

Ao meu orientador Dr. Frederico Antônio Genezini em especial aos coorientadores Dr. Guilherme Zahn e Dr. Iberê Ribeiro por contribuírem nesta etapa da minha formação.

À Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) pelo programa de bolsas Marie Curie, a qual faço parte e a Women in Nuclear Brasil (WiN Brasil) por todo apoio. Aos meus amigos Iago, Clelton, Matheus Taj, Jânio Castro, obrigada por todos os conselhos, conversas, momentos de apoio emocional, que me fizeram enfrentar os problemas e seguir em frente.

Ao meu amigo e Engenheiro Mecânico, Everton Andrade pelos conselhos, incentivos e escuta. A nossa viagem que começou em 2008 e se tornou uma parceria de anos, obrigada por mostrar a universidade pública.

Aos meus amigos de Salvador, Sâmea Dalila, Gilmar Jr, Cintia Santos, Maria Margarida, Marcio Cunha, Anderson Mota e Juliana Falcão por serem presentes e parceiros. A minha antiga orientadora e eterna mãe acadêmica Dra. Divanizia Nascimento que sempre acreditou em mim e investiu no meu potencial.

Ao pessoal do curso de Física Médica da Universidade Federal de Sergipe que estão comigo em São Paulo, Priscila Rodrigues, Paulo Victor e Karoline Suzart. Meus vizinhos da moradia estudantil da USP que são firmeza, obrigada pela parceria e trocas afetivas.

As amigas conquistadas em São Paulo, obrigada por me fortalecerem, Yasmin Lara, Mari, Gustavo, Breno, Rosane.

Por fim, meu agradecimento especial para minha mãe que sempre foi a mão e ombro amiga, nos momentos que mais precisei. Obrigada por enfrentar tudo ao meu lado, te amo!

Quando uma mulher negra se movimenta, toda
estrutura da sociedade se movimenta com
ela (Davis, A., 2016).

SANTOS, Ana G. M. **Utilização de análise por ativação neutrônica em coincidência em amostras de origem biológica e geológica.** 2022. 67 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático usando a técnica de Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência (CINAA), que é uma técnica usada para quantificar as concentrações dos elementos químicos de materiais, por meio de transições gama emitidas na mesma desintegração. Para tanto, foram utilizados materiais de referências biológicos e geológicos como: DORM4, BE-N, GS-N, OY irradiados juntamente com padrões sintéticos. Todas as aquisições de dados foram realizadas fazendo uso do digitalizador CAEN v1724 no tratamento dos dados, fez-se o uso dos softwares AnalisaCAEN, Genie 2000, e foi utilizado o Método do Pulsador para determinação da taxa real de medição. Com esses dados os valores das concentrações das amostras dos elementos Co, Cs, Sc e Se foram obtidos. De posse destes resultados e das concentrações destes mesmos elementos obtidas através da NAA comparativa convencional, ou seja, com medidas de um único fóton, foi possível fazer um estudo comparativo das duas metodologias. As medidas de coincidência foram feitas em dois modos distintos, janela aberta e fatia. Nos espectros analisados por CINAA verificamos a redução do espectro contínuo devido ao espalhamento Compton e efeito bremsstrahlung, logo esta técnica coincidência $\gamma\text{-}\gamma$ é a responsável pela diminuição do espectro. Entretanto, o modo fatia foi o único que entregou resultados confiáveis em todos os casos, mas de modo geral com incertezas significativamente mais altas, e o modo single resulta em limites de detecção mais baixos, com a exceção do Sc que ocorreu o contrário.

Palavras-Chaves: CINAA; Espalhamento Compton; Efeito Bremsstrahlung, Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência.

SANTOS, Ana G. M. **Use of coincidence neutral activation analysis in biological, environmental and geological samples.** 2022. 62 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo

ABSTRACT

In this work a systematic study was performed using the technique of Coincidence Neutron Activation Analysis (CINAA), which is a technique used to quantify the concentrations of chemical elements in the sample, by means of gamma transitions emitted in the same disintegration. For this purpose, biological and geological reference materials such as: DORM4, BE-N, GS-N, OY irradiated together with synthetic standards were used. All data acquisitions were performed using the CAEN v1724 digitizer and the AnalisaCAEN and Genie 2000 software's were used to process the data. The Pulse generator method was used to determine the actual measurement rate. With these data the sample concentration values of the elements Co, Cs, Sc, and Se were obtained. With these and results can be carried out with a comparison of the characteristics through two measures, with unique measures of comparison of the two, with unique measures of comparison between the two. Coincidence measurements were performed in two different modes, open and open window. We verified the reduction of the continuous spectrum due to Compton scattering and the bremsstrahlung effect, so this technical coincidence γ - γ is responsible for the reduction of the spectra. However, but significantly, all cases were unique, but significantly, but generally speaking, the only lower detection results, with the exception of Sc that occurred or the opposite.

Keywords: CINAA; Compton Scattering; Bremsstrahlung Effect, Coincidence Neutron Activation Analysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivos Gerais.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 Análise por Ativação Neutrônica (NAA).....	15
3.2 Princípios da Análise por Ativação Neutrônica.....	16
3.3 Equação básica da análise por ativação neutrônica.....	18
3.4 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental em Coincidência (CINAA).....	21
3.5 Método do Pulsador.....	22
3.6 Desexcitação em cascata.....	23
3.7 Espalhamento Compton.....	25
3.8 Efeito Bremsstrahlung.....	27
3.9 Interferências espectrais.....	28
3.10 Limites de Detecção.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Materiais Utilizados.....	30
4.2 Irradiações.....	31
4.3 Equipamentos de aquisição.....	31
4.4 Programas computacionais.....	32
4.4.1 Software MC2 Analyzer.....	32
4.4.2 Software AnalisaCAEN.....	32
4.4.3 Software CAX.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Determinação das concentrações dos isótopos ^{46}Sc , ^{134}Cs , ^{75}Se , ^{60}Co	35
5.1.1 Cobalto.....	36
5.1.2 Césio.....	37
5.1.3 Escândio.....	39
5.1.4 Selênio.....	40
5.2 Análise da exatidão obtidos nos resultados das concentrações.....	42

5.3 Análise da Razão entre a área bruta e área líquida, as alterações nos espectros contínuos.....	44
5.4 Determinação dos Limites de detecção dos isótopos ^{46}Sc , ^{134}Cs , ^{75}Se , ^{60}Co	46
6. CONCLUSÕES.....	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

ANEXOS

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Lista de Siglas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático que ilustra uma sequência de eventos para uma reação de captura de nêutrons (n, γ)	16
Figura 2: Esquema simplificado do decaimento em cascata do ^{60}Co	24
Figura 3: A ilustração simplificada de um sistema utilizado em medidas de coincidência.....	24
Figura 4: Espectro de diferença de tempo entre dois detectores.....	25
Figura 5: Representação de Espalhamento Compton.....	26
Figura 6: Representação o espectro Compton.....	27
Figura 7: Representação do Efeito Bremsstrahlung.....	28
Figura 8: O sistema de aquisição com dois detectores de HPGe com distância detector 1 cm.....	32
Figura 9: Esquema de decaimento em cascata do ^{134}Cs	38
Figura 10: Esquema de decaimento em cascata do ^{46}Sc	39
Figura 11: Esquema de decaimento em cascata do ^{75}Se	41
Figura 12: Razão entre a área líquida e área bruta da amostra DORM4 e padrão sintético L3 nas transições gama em coincidência 1173keV e 1332 keV.....	45
Figura 13: Razão entre a área líquida e área bruta do material de referência GS-N e do padrão sintético L3, 2ª contagem, no detector 2 nas transições gama em coincidência 604 keV e 795 keV.....	45
Figura 14: Razão entre a área líquida e área bruta do material de referência BE-N e do padrão sintético R3, 2ª contagem, no detector 1 nas transições gama em coincidência 889 keV e 1120 keV.....	45
Figura 15: Razão entre a área líquida e área bruta do material de referência OY e do padrão sintético S3, 2ª contagem, no detector 1 nas transições gama em coincidência 136 keV e 264 keV.....	46
Figura 16: Espectros obtidos na amostra biológica - OY; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 136 keV e 264 keV no detector 1; B – Modo CINAA no detector 2; C Modo INAA no detector 2.....	48
Figura 17: Espectros obtidos no Padrão Sintético S3; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 136 keV e 264 keV no detector 1; B – Modo CINAA no detector 2; C – Modo INAA no detector 2.....	49

Figura 18: Espectros obtidos no material de referência DORM4; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 1173 keV e 1332 keV no detector 1; B – Modo CINAA no detector 2; C – Modo INAA no detector 2.....	50
Figura 19: Espectros obtidos no padrão sintético L3; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 1173 keV e 1332 keV; B – Modo CINAA no detector 2; C – Modo INAA no detector 2.....	51
Figura 20: material de referência GS-N, 2ª contagem, no detector 2 nas transições gama em coincidência 604 keV e 795 keV; A – Modo Fatia da amostra GS-N; B – CINNA GS-N; C – INAA GS-N; D – INAA – GS-N.....	52
Figura 21: Padrão sintético L3, 2ª contagem, no detector 2 nas transições gama em coincidência 604 keV e 795 keV; B - INAA – L3.....	53
Figura 22: Apresenta as transições gama do ⁴⁶ Sc, nas energias de 889 keV e 1120 keV; A – Modo Fatia da amostra BE-N e o padrão R3; B – CINAA e INAA da amostra BE-N; C – CINAA e INAA do padrão sintético R3.....	54
Figura 23: Apresenta as transições gama do ⁴⁶ Sc, nas energias de 889 keV e 1120 keV; A – Modo Fatia do Padrão Sintético R3; B CINAA e C - INAA do padrão sintético R3.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração do Co ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência DORM4 determinada por três metodologias diferentes.....	37
Tabela 2: Concentração do Cs ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) em três metodologias diferentes.....	38
Tabela 3: Concentração do Sc ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) em três metodologias diferentes.....	40
Tabela 4: Concentração do Se ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) em três metodologias diferentes.....	41
Tabela 5: Valores de E_n -score para os radionuclídeos ^{46}Sc , ^{134}Cs , ^{75}Se e ^{60}Co	43
Tabela 6: Valores de E_n -score para o elemento Co.....	43
Tabela 7: Valores de E_n -score para o elemento Cs.....	44
Tabela 8: Valores de E_n -score para o elemento Se.....	44
Tabela 9: Limite de detecção para o Cobalto ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência DORM4 determinada por três metodologias diferentes.....	47
Tabela 10: Limite de detecção para o Césio ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência GS-N determinada por três metodologias diferentes.....	47
Tabela 11: Limite de detecção para o Selênio ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência Oyster Tissue -OY determinada por três metodologias diferentes.....	47
Tabela 12: Limite de detecção para o Escândio ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência BE-N determinada por três metodologias diferentes.....	47

LISTA DE SIGLAS

INAA - Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

CINAA - Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência

NAA - Análise por Ativação com Nêutrons

LD - Limite de Detecção

NIST - National Institute of Standard and Technology

BG - Background

1. INTRODUÇÃO

O primeiro experimento utilizando a técnica de Análise por Ativação Neutrônica foi realizado pelos pesquisadores Georg Hevesy e Hilde Levi. Em 1936, estes cientistas perceberam que ao expor uma amostra à uma fonte de nêutrons, alguns elementos tornaram-se radioativos. Assim, esse procedimento poderia ser realizado para detecção qualitativa de elementos de terras raras (SHULYAKOVA, 2015).

A partir do progresso da instrumentação nuclear, dos reatores na década de 1940, os detectores semicondutores (Ge, Si etc.), analisador multicanal na década de 1960, computadores e softwares na década de 1970 foi possível o desenvolvimento pleno da técnica e suas aplicações. A Análise por Ativação Neutrônica (NAA) ocorre a partir da interação de nêutrons com as amostras irradiadas em um reator nuclear, e subsequente emissão de radiação gama característica pelos núcleos dos átomos dessas amostras.

Esta técnica é bastante utilizada pelo *National Institute of Standard and Technology (NIST)*¹, no laboratório de medições dos materiais, com a finalidade de identificar as concentrações dos materiais de referência (GREENBERG et. al., 2011).

A NAA pode ser limitada, devido a sua especificidade na sensibilidade por interferência espectral, causadas por emissões gama características de um radionuclídeo ou a radiação de fundo de outros elementos. A fim de minimizar estas limitações, a separação radioquímica e a contagem são utilizadas na espectrometria de raios gama. Um método de medição para esses casos é a espectrometria em coincidência γ - γ (ZEISLER, et. al, 2017).

Na forma de NAA instrumental (INAA), a maioria dos radionuclídeos decaem com transições gama características para um estado fundamental. A espectrometria em coincidência é uma técnica que contribuiu para melhorar a seleção e sensibilidade de ambas as técnicas, utilizando dois detectores de Ge. Este método tem como desvantagem a baixa eficiência de detecção (HATSUKAWA, et. al, 2007).

Segundo WITKOWSKA et al. (2005), há diferentes maneiras de subdividir os tipos de aplicações para realizar NAA. Neste trabalho iremos utilizar a Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência (CINAA).

¹ Instituto Nacional Tecnologia e Padronização.

A CINAA é uma subdivisão da NAA, uma técnica usada para quantificar as concentrações do elemento químico na amostra, por meio de transições gama em coincidência, por desexcitação em cascata, resultando na emissão de fótons subsequentes (SOUZA, 2019).

A contagem em coincidência pode alcançar maior discriminação que a INAA, normalmente utilizada. É aplicada uma definição mais rigorosa, pois os dois raios gama relacionados com o decaimento dentro de uma janela de tempo específica, este requisito é útil na separação de eventos de interesse (TOMLIN, 2008).

Além de permitir um estudo sobre a estrutura nuclear, a técnica de coincidência γ - γ pode ser utilizada para diferenciar as emissões gama de energias muito próximas, como por exemplo, uma emissão de aproximadamente 136 keV que pode acontecer tanto no decaimento do ^{75}Se como do ^{181}Hf ; uma de 264 keV pode ocorrer tanto no decaimento do ^{75}Se quanto do ^{182}Ta , entre diversas outras interferências espectrais possíveis. Deste modo um estudo sobre as emissões detectadas coincidentemente permite diferenciar entre as suas possíveis origens. Além disso, a técnica de coincidência γ - γ contribui para a redução do espectro contínuo, causado pela presença espalhamento Compton e de bremsstrahlung (ZAHN, et. al 2019).

Para a realização desta técnica, utilizamos amostras de materiais de referências (DORM4, BE-N, GS-N, OY) biológicos e geológicos juntamente com padrões sintéticos irradiados no reator IEA-R1 no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. A aquisição de dados foi feita por meio do digitalizador CAEN v1724 e para o tratamento destes, utilizou-se os softwares AnalisaCAEN e Genie 2000. O Método do Pulsador foi de suma importância para obter os valores das concentrações das amostras, permitindo a correção do tempo morto de contagem.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral descrever um estudo comparativo entre as técnicas de Análise por Ativação Neutrônica por meio da medida de um único fóton NAA e Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência (medindo dois fótons emitidos simultaneamente) CINAA em amostras geológicas e biológicas irradiadas juntamente com padrões químicos sintéticos no Centro do Reator de Pesquisas do IPEN, a fim de verificar a influência das técnicas na determinação das concentrações dos elementos de interesse.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações dos elementos Sc (^{46}Sc), Cs (^{134}Cs), Se (^{75}Se) e Co (^{60}Co) em amostras biológicas e geológicas, padrões químicos sintéticos, através do método NAA Comparativa;
- Determinar as concentrações utilizando-se as metodologias tradicional (INAA em modo *single*) e em coincidência, em duas versões: aquisição em *janela aberta* e *janelado* (ou *fatiado*);
- Determinar Limites de Detecção para os elementos Sc (^{46}Sc), Cs (^{134}Cs), Se (^{75}Se) e Co (^{60}Co) em diferentes matrizes;
- Verificar comparativamente as alterações nos espectros analisados, devido à radiação de fundo, à contribuição do espalhamento Compton e bremsstrahlung, nas diferentes matrizes, pelas duas técnicas de análise.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção da dissertação são abordados conceitos físicos e os programas utilizados na Análise por Ativação Neutrônica em Coincidência.

3.1 Análise por Ativação Neutrônica (NAA)

As experiências realizadas por Irene Joliot Curie e Frederic Joliot em 1934 com o bombardeamento de emissores alfa naturais em alumínio, boro e magnésio, desencadearam na descoberta da ativação nuclear (ALFASSI, 1994). A primeira utilização da Análise por Ativação com Nêutrons (NAA) aconteceu em 1936, quando C. Hevesy e H. Levi descobriram que amostras contendo elementos do grupo das terras raras se tornaram altamente radioativas após a exposição a um fluxo de nêutrons (GREENBERG et. al., 2011).

A partir da década de 1940, o reconhecimento dessa técnica como uma ferramenta analítica foi viabilizado com o desenvolvimento dos reatores nucleares, particularmente os reatores de pesquisas, cujos fluxos de nêutrons na ordem de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e devido ao desenvolvimento dos detectores de NaI (cintilação); a partir dos anos 1970, o desenvolvimento de detectores semicondutores de Ge (Li) ampliou a técnica, permitindo medidas multielementares simultâneas (SOUZA, 2019).

A análise por ativação é um método para a determinação dos elementos com base na conversão de núcleos estáveis para outros, que podem ser radioativos, por meio de reações nucleares. Quando essa conversão é feita pela captura de nêutrons, ou seja, a Análise por Ativação com Nêutrons (NAA), frequentemente se obtém como produto desta reação as emissões de radiação, liberadas quase instantaneamente após a captura de nêutrons. Se os núcleos resultantes são radioativos, a desintegração/desexcitação também resultará em emissão de radiação. E sabe-se que cada radionuclídeo é caracterizado pela sua constante de desintegração (λ), no caso, a fração de núcleos que decaem por unidade de tempo (1/s), e pelo tipo e energia das radiações emitidas, o que possibilita a identificação do material analisado.

As aplicações desta técnica são bastante amplas nos diversos campos de pesquisa tais como na determinação de elementos-traço em ciência nutricional, em biomedicina, na monitoração e controle da poluição ambiental na caracterização elementar em rochas e

sedimentos geológicos, bem como na caracterização de materiais (SINE, 2020).

Para efetuar a técnica são necessários uma fonte de nêutron e equipamentos para detecção de raios gama. Existem diferentes tipos de fontes de nêutrons, como: reatores nucleares, aceleradores de partículas, emissores de nêutrons radioisotópicos, apesar disto, as fluências de nêutrons elevadas dos reatores nucleares, obtidos a partir da fissão do urânio, oferecem maior sensibilidade para a maioria dos elementos (GONÇALVES, 2010).

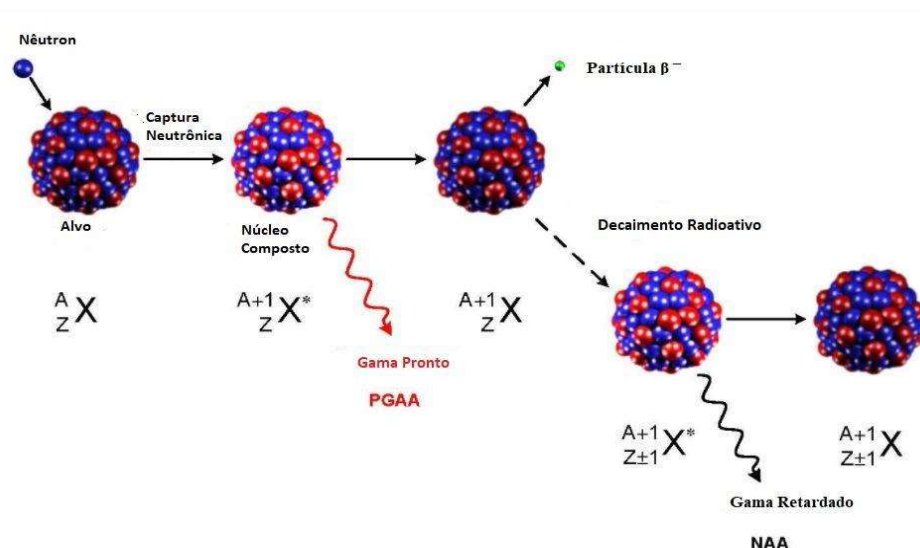
3.2 Princípios da Análise por Ativação Neutrônica

A NAA é um método de análise para determinação qualitativa e quantitativa de elementos com base na medição característica de radionuclídeos formados pela irradiação de materiais com nêutrons (MINC, 2008).

A ativação com nêutrons acontece quando alguns dos núcleos estáveis são convertidos em núcleos radioativos, emitindo radiações. Cada núcleo atômico pode capturar um nêutron durante a irradiação, resultando numa reação nuclear.

O núcleo recém-formado pode ser instável, e se instável, após a ativação, ele começa a decair para um estado estável, como mostra a *Figura 1*.

Figura 1 - Diagrama esquemático que ilustra uma sequência de eventos para uma reação de captura de nêutrons ((n, γ)).



Fonte: HAMIDATOU et al., 2013 (adaptado).

Após a captura neutrônica, o núcleo se torna instável no processo de ativação, podendo emitir o excesso de energia em diferentes formas:

- Decaimento Beta menos (β^-) - processo mais frequente de decaimento em NAA, no qual o núcleo perde um nêutron e ganha um próton e emite uma partícula β^- (elétron) e um antineutrino;
- Decaimento Beta mais (β^+) - nesse tipo de decaimento o núcleo perde um próton e ganha um nêutron e emite um pósitron (elétron com carga positiva) e um neutrino;
- Captura eletrônica - nesse processo um elétron das camadas mais interiores é capturado pelo núcleo e um próton e o elétron capturado se combinam para gerar um nêutron, resultando na emissão de um neutrino (EVANS, 1955).

Há também casos em que o núcleo decai por emissão alfa, como por exemplo, o ^{204}Pb que decai para o ^{200}Hg (BEEMAN et. al, 2013).

Geralmente após os decaimentos radioativos os nuclídeos mantêm-se em estado excitado, acontecendo então emissão gama para que o nuclídeo chegue a seu estado fundamental. A determinação da presença de um elemento na amostra em geral é feita por meio de transições gama características emitidas no decaimento de cada radioisótopo formado, observando as energias das emissões gama e a meia vida do decaimento.

Os raios gama são medidos por espectrometria gama através de um dispositivo semicondutor. As energias dos raios gama são característica dos elementos presentes na amostra, e as intensidades das emissões gama são proporcionais às suas concentrações.

Para realização desta análise são utilizados fluxos de nêutrons dos reatores para interagir com as amostras. Os nêutrons se distribuem em uma faixa ampla de energia e são classificados, quanto à sua energia. Os nêutrons com energias inferiores que a 1 eV são denominados de nêutrons térmicos, aqueles com energias entre 1 eV a 0,5 MeV, de nêutrons epitérmicos, e os com energia acima disso, como os liberados na fissão de ^{235}U , são nêutrons rápidos (CARDOSO, 2011). Na interação entre os nêutrons rápidos e o moderador, os nêutrons acabam sendo desacelerados. A água (H_2O), por exemplo é utilizada como moderador, para melhorar a probabilidade de causarem uma reação de fissão em cadeia na interação com ^{235}U (GREENBERG, et al., 2011).

Os nêutrons que interagem com as amostras são térmicos e epitérmicos, visto que a seção de choque para captura de nêutrons rápidos é geralmente muito baixa quando comparada com os valores para os nêutrons térmicos e epitérmicos, e esta representa a fonte de partículas ativadoras mais difundida em NAA.

A instrumentação utilizada na medição dos raios gama emitidos pelas amostras radioativas consistem em um detector semiconductor, eletrônica associada e um analisador multicanal.

A caracterização do detector é feita pela sua eficiência, que mede o número de radiações realmente detectadas de todas as radiações emitidas pela fonte, a resolução em energia, que mede a capacidade do detector de diferenciar duas radiações de energia diferentes. O tempo morto do detector é outro parâmetro relevante, que representa o tempo necessário para que este detector processe a informação de uma radiação incidente e possa responder à entrada da próxima radiação. O tempo morto depende do detector e da eletrônica associada a ele (SOUZA, 2019; GONÇALVES, 2010).

Em NAA os parâmetros dependem da irradiação (por exemplo, fluxo de nêutrons, tempos de irradiação e decaimento), condições de medição (tempo de medição e eficiência do detector), e de parâmetros nucleares dos elementos em estudo (abundância isotópica, seção de choque para nêutrons, meias-vidas e abundância de raios gama). Geralmente é possível medir grande número de elementos simultaneamente, na maioria das amostras, sem nenhum processo químico. A aplicação de procedimentos puramente instrumentais é denominada de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental -INAA (GONÇALVES, 2010).

3.3 Equação Básica da Análise por Ativação Neutrônica (NAA)

Quando um núcleo é irradiado com nêutrons, torna-se instável, formando um radioisótopo, o qual decai mediante a emissão de radiação. O cálculo da atividade de um radioisótopo formado pela reação (n, γ) deve considerar a taxa de formação e a taxa de decaimento durante a irradiação, uma vez que o radioisótopo formado começa a decair durante o processo de irradiação, e o número de átomos ativados em função do tempo de irradiação, conforme a equação (3.1):

$$\frac{dN_y}{dt} = \sigma_x \phi N_x - \lambda_y N_y \quad (3.1)$$

Onde:

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

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

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

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

N_y - o número de átomos radioativos.

Integrando a equação 3.1 entre $t=0$ (tempo inicial da irradiação) e o tempo final da irradiação, e supondo que a quantidade de átomos ativos, N_y , é desprezível no começo da irradiação, chegamos na equação 3.2, que expressa a atividade de um radioisótopo submetido a uma fonte de nêutrons por um tempo de irradiação t_i .

$$A_y = \sigma_x \cdot \phi \cdot N_x (1 - e^{-\lambda_y t_i}) \quad (3.2)$$

Para determinar o número de átomos alvo presentes na amostra irradiada, utiliza-se:

$$N_x = \frac{N_0 \cdot \theta_x \cdot m_x^t}{M_x} \quad (3.3)$$

Onde:

N_0 - a constante de Avogadro;

θ_x - a abundância isotópica;

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

M_x - a massa molar do isótopo a ser ativada.

Substituindo o valor de N_x na equação 3.2, obtém-se a equação 3.4:

$$A_y = \frac{N_0 \theta_x m_x^t \sigma_x \phi}{M_x} (1 - e^{-\lambda_y t_i}) \quad (3.4)$$

Através da equação 3.4 percebe-se que a atividade induzida é diretamente proporcional ao número de átomos iniciais, ao fluxo de nêutrons ao qual a amostra está submetida e à seção de choque para captura de nêutrons.

Considerando que uma amostra irradiada num reator nuclear é normalmente submetida a um fluxo de nêutrons térmicos e epitérmicos, como descrito acima, deve-se levar em conta na equação 3.4 essas duas contribuições para se obter a atividade total da amostra, que pode ser calculada utilizando a equação 3.5:

$$A_y = \frac{N_0 \theta_x m_x^t}{M_x} (\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep}) (1 - e^{-\lambda_y t_i}) \quad (3.5)$$

A utilização de detectores de germânio de alta pureza ou HPGe, devido a sua boa resolução em energia, contribui para uma melhor análise multielementar das amostras. A taxa de contagem de eventos registrados por um detector HPGe pela emissão gama característica de um radionuclídeo pode ser estimada empiricamente utilizando a equação 3.6:

$$T_y = \frac{N_0 \theta_x m_x^t}{M_x} \cdot \epsilon \cdot I_\gamma (\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep}) (1 - e^{-\lambda_y t_i}) \quad (3.6)$$

Onde:

I_γ - representa a intensidade da transição gama utilizada

ϵ - a eficiência de detecção, parâmetro que depende da geometria de medição, do detector e da energia da transição gama.

A NAA pelo método comparativo (metodologia utilizada neste estudo) consiste em analisar amostras já irradiadas, simultaneamente, dentro de um mesmo dispositivo.

Desta maneira as taxas de contagens da amostra e padrão (designadas pelos subíndices a e p, respectivamente) podem ser calculadas utilizando as equações 3.7 e 3.8:

$$T_{0a} = \frac{N_0 \theta_x m_a}{M_x} \cdot \epsilon \cdot I_\gamma (\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep}) (1 - e^{-\lambda_y t_i}) \quad (3.7)$$

$$T_{0p} = \frac{N_0 \theta_x m_p}{M_x} \cdot \epsilon \cdot I_\gamma (\sigma_{th}^x \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^x \cdot \phi_{ep}) (1 - e^{-\lambda_y t_i}) \quad (3.8)$$

Os termos m_a e m_p das equações 3.7 e 3.8 referem-se à massa do elemento de interesse na amostra e padrão, respectivamente. Na prática, quando se realiza NAA pelo método comparativo, a aquisição de dados da amostra e padrão é realizada no mesmo equipamento, mantendo-se a geometria de modo que a eficiência de detecção (ϵ) seja a mesma para a medição das atividades da amostra e do padrão. Por fim, dividindo a

equação 3.7 pela 3.8 e reagrupando os termos podemos determinar a massa total do elemento de interesse na amostra utilizando a equação 3.9:

$$m_a = \frac{T_{0a} \cdot m_p}{T_{0p}} \quad (3.9)$$

A concentração do elemento de interesse na amostra (C_a) pode ser obtida dividindo ambos os lados da equação 3.9 pela massa total da amostra (m_a^t), conforme mostrado na equação 3.10:

$$C_a = \frac{T_{0a} \cdot m_p}{T_{0p} \cdot m_a^t} \quad (3.10)$$

Em virtude da impossibilidade de medição da atividade simultaneamente da amostra e do padrão deve ser aplicada uma correção para diferentes tempos de decaimento por parte da amostra e do padrão (FRIEDLANDER et. al, 1981):

$$T = T_0 \cdot e^{(-\lambda \cdot t_d)} \quad (3.11)$$

Aplicando a correção acima para os tempos de decaimento da amostra (t_{da}) e do padrão (t_{dp}), chegamos à equação 3.12 que é utilizada para determinar a concentração dos elementos de interesse em NAA.

$$C_a = \frac{T_a \cdot m_p \cdot e^{\lambda(t_{da} - t_{dp})}}{T_p \cdot m_a^t} \quad (3.12)$$

3.4 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental em Coincidência – (CINAA)

A CINAA é uma técnica usada para quantificar as concentrações do elemento químico na amostra, por meio de detecção de fótons em coincidência, de eventos baseados em transições gama provenientes de uma desexcitação em cascata, que é o evento onde o processo de desexcitação de um núcleo passa por (um ou mais) estados intermediários, resultando na emissão de fótons subsequentes. Essas radiações são registradas por detectores diferentes dentro de um intervalo estreito de tempo – dependendo do sistema pode-se definir essa “janela” em 1µs ou até menos. A contagem em coincidência é normalmente utilizada em estudos de espectroscopia nuclear, a fim

de elucidar esquemas complexos de decaimentos. A técnica CINAA é significativamente limitada em comparação a NAA, pois para que um elemento seja determinado por CINAA, deve ocorrer decaimento em cascata com transições de intensidade relativamente altas (TOMLIN, et. al 2008). Logo, o número de elementos que podem ser determinados por CINAA é menor que a técnica convencional de NAA.

Há duas maneiras de se analisar medidas em coincidências, que aqui chamaremos de “janela aberta” e “fatia”; na primeira consideram-se todos os fótons detectados em coincidência, sem verificar as energias envolvidas; já na segunda, contam-se apenas os fótons que chegaram em coincidência com fótons de uma determinada energia, efetivamente verificando que a coincidência analisada é entre os fótons emitidos pelo radionuclídeo de interesse.

Com esse controle de eventos em determinado tempo, podemos reduzir o espectro contínuo causado por espalhamento Compton e bremsstrahlung, background (BG) e eliminar interferências espectrais (picos no espectro em energia de diferentes núclídeos que se sobrepõem, atrapalhando o cálculo de suas áreas).

A CINAA contribui para deixar o espectro mais limpo, com picos de energia definidos e conseqüentemente facilitando a análise dos dados.

3.5 Método do Pulsador

No caso da CINAA, a eficiência da detecção é reduzida pela exigência de por eventos em coincidências, e conseqüentemente o tempo morto é bastante baixo. Ao contrário do tempo morto, a probabilidade de empilhamento do pulso não é reduzida pela baixa detecção, porém depende apenas da taxa de emissão de raios gama e não da taxa em que os eventos são registrados. Por outro lado, a maior complexidade da eletrônica faz com que, essas correções de acumulações não sejam tão fáceis de avaliar como nos sistemas de espectrometria single, exigindo uma especial atenção (ZAHN, et al, 2019).

Um dos métodos mais utilizados para a correção de perdas de contagem na espectrometria nuclear é o método do pulsador (WIERNIK, 1971). Este método consiste na utilização de um gerador de pulsos acoplado à entrada do sistema de aquisição. Este pulsador produz por um pico específico no espectro de raios gama. Como este pulso está sujeito às mesmas perdas provenientes dos detectores, a área efetiva pode ser usada

para estimar com precisão as perdas totais de contagem, seja por acumulação, tempo morto ou por alguma fonte desconhecida. (ZAHN, et al, 2019).

Neste método, a área observada de cada pico no espectro é dividida pela área do pico do pulsador no mesmo espectro.

Nas experiências de coincidência gama-gama, o pulsador deve ser acoplado às entradas de todos os detectores e a coincidência entre os pulsos com origem no gerador deve ser utilizada como fator de normalização (YOHO, 2016; ZAHN et al, 2019)

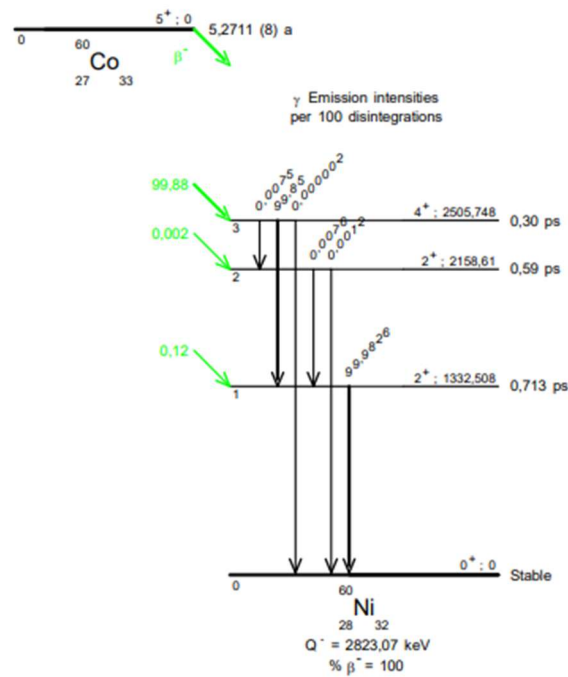
3.6 Desexcitação em cascata

Os núcleos radioativos são instáveis e decaem. O decaimento pode envolver emissão de vários tipos de radiação ionizante em direção ao estado fundamental de um núcleo. Não é possível prever quando um determinado núcleo vai decair, mas as características de decaimento podem ser descritas pelas leis da física do decaimento radioativo. Esquemas de decaimento fornecem os detalhes das emissões dos radionuclídeos, por exemplo, os níveis de energia e meias-vidas, as transições, multipolaridades e razões de ramificação, tipos de radiação emitida, intensidades, coeficientes de conversão.

Em diversos casos, o decaimento de um núcleo excitado ocorre com a emissão de mais de uma radiação gama; nos casos em que essas emissões são consecutivas, em intervalos tipicamente entre picossegundos e nanossegundos diz-se que estas são emissões em cascata (TAKEDA, 2001).

Os dois fótons representados na *Figura 2* distinguem-se de fótons emitidos por núcleos diferentes, devido à existência de uma dependência temporal entre suas emissões. Esses eventos são frequentemente chamados de eventos coincidentes. Medidas em coincidência $\gamma\gamma$ são realizadas utilizando ao menos dois detectores com a condição de que somente sejam processados e registrados eventos que cheguem em ambos os detectores com uma diferença de tempo menor do que um certo nível de aceitação do sistema de detecção. Esse limite para aceitação dos eventos é também chamado de janela de tempo.

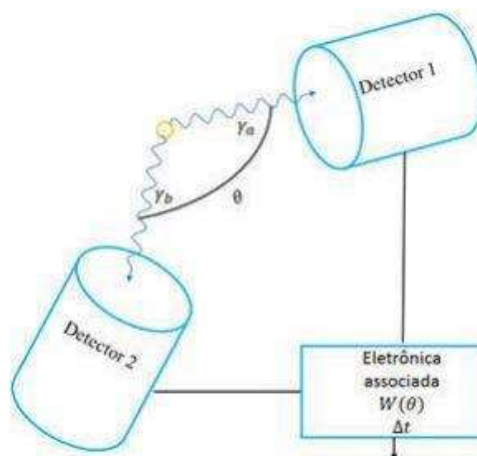
Figura 2 - Esquema simplificado do decaimento em cascata do ^{60}Co .



Fonte: MARIE-MARTINE BÉ, ET AL, 2004

No sistema representado na *Figura 3*, todos os fótons que chegam nos detectores 1 e 2 em um intervalo de tempo menor do que a janela de tempo definida para o sistema são registrados como eventos coincidentes.

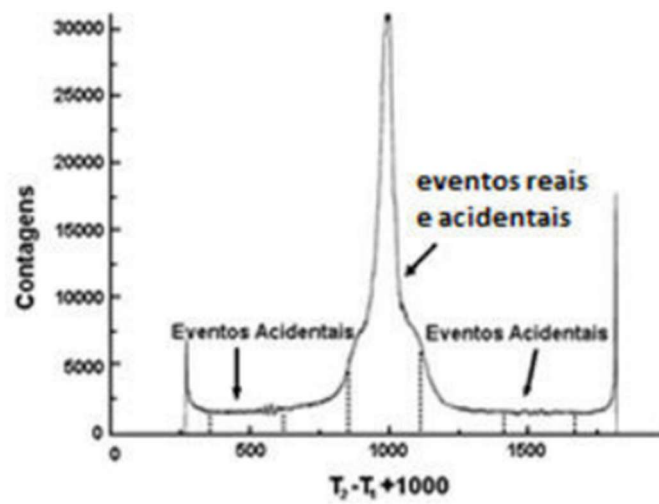
Figura 3 – A ilustração simplificada de um sistema utilizado em medidas de coincidência.



Fonte: SOUZA, 2019.

No entanto, pode ocorrer o registro de eventos que não são consequências de um decaimento em cascata, e, portanto, não possuem correlação com a meia-vida do estado intermediário, sendo a sua probabilidade de ocorrência constante ao longo do tempo, conforme pode ser visto na *Figura 4*. Esses eventos são chamados de eventos acidentais (ou coincidências acidentais).

Figura 4 – Espectro de diferença de tempo entre dois detectores.



Fonte: SOUZA, 2019.

As coincidências reais são aquelas em que as duas emissões têm como origem o mesmo núcleo, elas são obtidas subtraindo-se dos eventos totais, os eventos acidentais (eventos que não são originados através do decaimento em cascata) que são constantes ao longo do tempo.

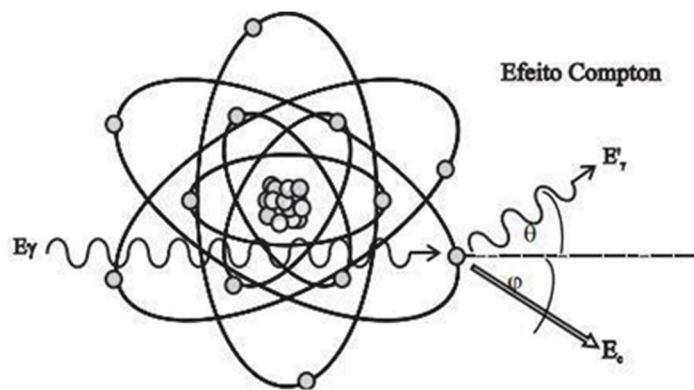
3.7 Espalhamento Compton

Através de um experimento realizado por Arthur Holly Compton foi possível observar que, ao incidir um feixe de raios X (EISBERG; RESNICK, 1994) num alvo de grafite em vários ângulos diferentes, obtinha-se dois picos, correspondentes a dois comprimentos de onda diferentes.

Tanto os dois comprimentos de onda identificados como a diferença entre eles (deslocamento Compton - $\Delta\lambda$) eram diretamente proporcionais ao cosseno do ângulo em relação à direção do feixe incidente.

O espalhamento Compton é a interação de um fóton com um elétron essencialmente livre e estacionário (a energia do fóton incidente é muito maior que a energia de ligação do elétron ao orbital). O fóton perde parte de sua energia para o elétron e é espalhado em um ângulo θ como mostra a *Figura 5*.

Figura 5 – Representação de Espalhamento Compton



Fonte: TAUHATA, 2013

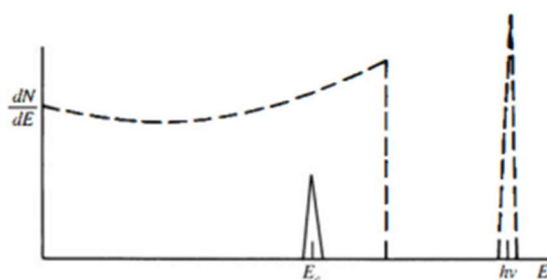
A variação de comprimento de onda do fóton é dada pela equação 3.13:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{h}{m_e \cdot c} \cdot (1 - \cos\theta) \quad (3.13)$$

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

Na espectroscopia γ , quando um fóton incidente não deposita toda sua energia na região ativa do detector devido ao espalhamento Compton, o espectro da *Figura 6* ocorre um aumento do fundo contínuo do espectro nas energias inferiores à do fóton original, formando um patamar cujo resultado é a diminuição da sensibilidade na detecção de fótons, ou em outras palavras, aumento do Limite de Detecção (CURRIE, 1968; SOUZA, 2019).

Figura 6 – Representa o espectro Compton.



Fonte: KNOLL, 2010

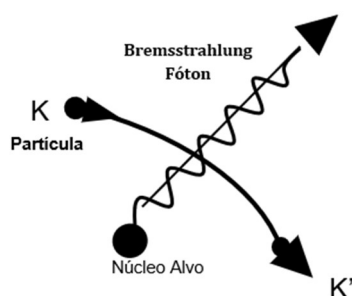
As medidas em CINAA podem minimizar o espectro contínuo gerado pelo espalhamento Compton quando há algum emissor extremamente intenso na amostra, pois apenas eventos coincidentes (ou seja, a princípio oriundos do mesmo núcleo) são registrados, como já apresentado por Goto et al. (2006); Meyer (1987) e Zeisler et al. (2017).

3.8 Efeito Bremsstrahlung

As radiações formadas por partículas carregadas como alfa, beta e elétrons acelerados, interagindo com a matéria, podem converter uma parte de sua energia de movimento em radiação eletromagnética. Esta radiação é conhecida como bremsstrahlung.

Essa radiação é produzida quando uma partícula passa próximo ao núcleo de um átomo, sendo desviada pelo núcleo e ela acaba perdendo parte da sua energia cinética original, como pode ser visto na *Figura 7*. A taxa de conversão da energia do elétron, em bremsstrahlung, é o proporcional à energia inicial do elétron, ao número atômico do material com o qual o elétron interage (LANDSBERGER, et. al, 2015).

Figura 7: Representação do Efeito Bremsstrahlung



Fonte: Elaborado pela própria autora deste trabalho.

A estrutura no espectro em energia originada pela emissão de bremsstrahlung é contínua em sua extensão. Os fótons são emitidos predominantemente em baixas energias, e a energia média dos fótons é apenas uma pequena fração da energia dos elétrons incidentes (KNOLL, 2010).

A emissão bremsstrahlung desempenha papel importante em INAA, principalmente em amostras de origem biológicas, pois nesse tipo de matriz normalmente está presente em quantidade significativa o elemento fósforo, que ao ser irradiado dá origem ao nuclídeo ^{32}P , um emissor beta puro (ou seja, que decai sem emissão de radiação γ), o que implica em uma emissão beta de alta intensidade e energia, dando origem a fortes interferências devidas ao efeito bremsstrahlung.

As medidas em CINAA podem melhorar os limites de detecção em virtude da diminuição do contínuo do espectro gerado pelo efeito bremsstrahlung, uma vez que esses fótons não são coincidentes com os fótons dos decaimentos a serem observados.

3.9 Interferências espectrais

Outro tipo de interferência bem comum em NAA ocorre quando dois radionuclídeos distintos apresentam picos de energia gama muito próximos. Um exemplo deste tipo de interferência são os picos referentes as emissões de 847 keV do ^{56}Mn e de 844 keV do ^{27}Mg . Atualmente existem detectores com resolução elevada que distinguem um pico do outro. Porém, se a atividade de um destes radionuclídeos for muito grande em comparação com o outro, esta diferenciação pode ser incompleta ou até mesmo impossível (ARARIPE, et al. 2011).

3.10 Limites de Detecção

A ocorrência de espalhamento Compton e bremsstrahlung diminui a sensibilidade da técnica em virtude do aumento dos limites de detecção. O Limite de Detecção (LD) é o valor mínimo detectável da concentração, e está diretamente relacionado ao espectro contínuo na região da energia do fóton associado ao decaimento do isótopo de interesse (CURRIE, 1968; KONIECZKA, 2009; SOUZA, 2019).

Para calcular o limite de detecção, normalmente utiliza-se a equação 3.14:

$$LD = 3,29 \cdot \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (3.14)$$

Onde, o BG é o valor da área sob o fotopicos e LT é o tempo vivo de aquisição.

Neste trabalho, o LT utilizado foi referente ao valor da área líquida do pulsador e o valor do BG gerado desta contagem. De posse desse valor, que é a menor taxa de contagem detectável, calcula-se para cada amostra a concentração equivalente a essa contagem, ou seja, a menor concentração detectável do elemento em questão naquela amostra.

4. MATERIAIS E METÓDOS

É importante ressaltar que o procedimento experimental (preparação das amostras, irradiações e contagem das mesmas) foi feito por Souza (2019), como parte do trabalho lá apresentado. No presente trabalho, estes espectros foram reanalisados, focando na determinação dos elementos Co, Ce, Sc e Se na comparação de três técnicas de análise: INAA convencional, por espectroscopia *single* e CINAA, em duas versões: *janela aberta* (menos restritiva) e *fatia*.

4.1 Materiais Utilizados

Os materiais de referência usados são certificados, emitidos e registrados por algum órgão responsável pela sua fabricação. Foram caracterizados utilizando métodos e/ou tecnologias de medição de última geração para a determinação de composição química e/ou propriedades físicas. Tradicionalmente, os materiais de referência têm sido as principais ferramentas que Institutos ou órgãos, como NIST, fornecem à comunidade de utilizadores para alcançar a garantia de qualidade e rastreabilidade das medições químicas de acordo com as normas nacionais (NIST, 2016). Padrões sintéticos são soluções sintéticas de alta pureza com concentrações muito bem definidas de um ou mais elementos químicos.

Os materiais de referência utilizados neste trabalho são GS-N, BE-N, DORM4, OY, enquanto os padrões sintéticos são L3, S3, R3. Os materiais de referência foram pesados e foi aplicada a correção para o teor de umidade. Desse modo, alíquotas de 200 mg de cada foram e seladas em sacos de polietileno previamente limpos com ácido nítrico, já os padrões sintéticos foram pipetados em papel filtro Whatman 40, secas à temperatura ambiente e posteriormente seladas em sacos de polietileno idênticos aos utilizados para os materiais de referência.

Os padrões sintéticos utilizados foram:

- L3, que contém Co, Cs, Cd, La, K e Sc – o Cobalto presente no padrão tem uma massa de 150,35 ng e o Césio 600,1 ng (Souza, 2019);
- S3, que contém As, Cr, Cu, Mo, Sb, Se – a massa do Selênio era de 8007,5 ng (Souza, 2019);

- R3, que contém Eu, La, Lu, Nd, Sc, Sm, Tb e Yb – o padrão tem uma massa do Escândio foi 100 ng (Souza, 2019).

Os materiais de referências utilizados foram:

- GS-N (Granit-CNRC) de origem geológica, no qual estão presentes os elementos: As, Co, Cs La, Sb, Sc e Se (SARM, 2009).
- BE-N (Basalt-CNRC), que é um material de origem geológica, no qual estão presentes os elementos: Co, Cs La, Sb, Sc e Se (SARM, 2008).
- DORM4 (Fish Protein-NRCC), o material de origem biológica, no qual estão presentes os elementos: As, Co e Se (NRCC, 2012).
- OY (Oyster Tissue) – material de origem biológica, no qual estão presentes os elementos As, Co e Se (NIST, 2017).

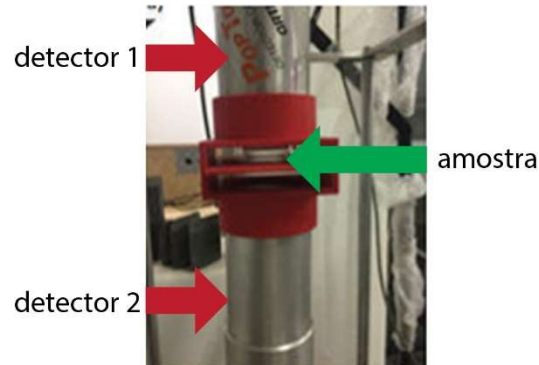
4.2 Irradiações

As amostras e os padrões sintéticos foram irradiadas junto ao núcleo do reator nuclear IEA-R1, sob fluxos neutrônicos de $4,6 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ por um período de 16 h, o tempo de espera entre o fim da irradiação e o início da contagem foi de 15 dias (Souza, 2019).

4.3 Equipamentos de aquisição

As medidas foram feitas em um sistema de coincidência composto por dois detectores HPGe da marca ORTEC, posicionados em um ângulo de 180 graus, com uma distância de 1 cm entre a amostra e a face de cada detector como pode ser visto na *Figura 8*. A coleta de dados foi feita utilizando o módulo digitalizador CAEN v1724 e um computador.

Figura 8 - O sistema de aquisição com dois detectores de HPGe com distância de 1 cm.



Fonte: SOUZA, 2019.

4.4 - Programas Computacionais

Os Softwares a seguir foram utilizados durante o desenvolvimento do projeto, a fim de tratar os dados após a sua aquisição. Vale ressaltar que o sistema de aquisição empregado foi projetado para ser versátil, possibilitando realizar medidas em espectroscopia convencional (INAA) e em coincidência (CINAA), simultaneamente.

4.4.1 - Software MC2 Analyzer

O software Multi-Channel Analyzer oferece, uma interface de fácil utilização para gerir aquisição e definir os algoritmos de cálculo de altura de pulso. Proporciona a programação entre dos parâmetros relacionados à aquisição de dados e ajuste dos parâmetros relacionados à obtenção dos valores de energia e tempo de chegada dos pulsos registrados. Os canais de entrada a serem usados podem ser selecionados, assim como o modo de aquisição em coincidência, anti coincidência, ou espectroscopia *single* convencional (modo unidimensional). É possível realizar diferentes combinações de aquisição para um ou até mesmo os oito canais de entrada simultaneamente, o que torna o dispositivo bem versátil (CAEN, 2017; SOUZA, 2019).

As aquisições foram feitas em modo “single” – ou seja, sem verificação de coincidências – e em modo “fila” (onde os eventos são listados individualmente, sendo posteriormente histogramados para obtenção de espectros gama tradicionais) para permitir extrair os dados tanto para espectroscopia simples como para coincidência- neste caso, a verificação de coincidência é feita *offline*, posteriormente.

4.4.2 - Software AnalisaCAEN

Para redução de dados foi utilizado o AnalisaCAEN, um software desenvolvido na linguagem de programação Pascal e que utiliza linhas de comando para realizar as tarefas. O programa é formado por um pacote de cinco pequenos softwares e mais um integrador para facilitar o tratamento de dados do MC2 Analyzer (ZAHN, et. al, 2018).

O artigo *AnalisaCAEN, a simple software suite to reduce and analyze coincidence data collected using CAEN v1724 digitizer*, descreve todas as etapas com as respectivas funções do programa.

O LeCAENCoinc faz a leitura dos arquivos de saída da aquisição em modo fila, verificando os eventos coincidentes e gerando um arquivo de saída com estes eventos.

O HistoCAEN lê o arquivo gerado pelo LeCAENCoinc reduz os espectros para 4096 canais e gera os seguintes arquivos: espectro de projeção total (ou seja, um espectro com todos os eventos coincidentes) para o detector 1; espectro de projeção total para o detector 2; Espectro de diferença de tempo dos eventos registrados, e uma matriz no formato canal 0, canal 1 e contagens. O programa apresenta a possibilidade de, opcionalmente, se filtrar os eventos por faixa de diferença de tempo, para permitir a subtração de eventos acidentais.

A FatiaMatriz, por sua vez, lê a matriz de resultados e filtra apenas os eventos onde o detector selecionado registrou um fóton na faixa de canais selecionada, gerando um histograma dos eventos registrados no outro detector coincidente com aquela região específica.

Para fazer as análises em modo single, o HistoSingles lê o arquivo de aquisição gerado pelo MC2, reduz para 4096 canais e gera um histograma convencional - a partir destas informações teremos as medidas single para INAA.

4.4.3 - Software CAX

O CAX é um software desenvolvido na linguagem Pascal que faz processamento em lote (batch) de diversos espectros, empregando o software Genie2000 (ZAHN, et. al, 2019) para fazer a análise de cada um dos espectros e convertendo os resultados em arquivos com extensão csv, que podem ser importados diretamente em planilhas eletrônicas. O CAX facilita a obtenção de área líquida e área bruta. A razão entre a área líquida e a área bruta resulta em um gráfico com diminuição na radiação de fundo, espalhamento Compton e Bremsstrahlung (ZAHN, et. al, 2019).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados e discutidos nesta seção, os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho. Após a irradiação pelo método NAA comparativa foi possível:

- ✓ Determinar as concentrações dos elementos Sc, Cs, Se, Co;
- ✓ Determinar os limites de detecção dos elementos analisados;
- ✓ Analisar as alterações nos espectros, como diminuição da ocorrência dos efeitos Compton e bremsstrahlung.

Neste trabalho foram utilizadas amostras já irradiadas e com a aquisição de dados já realizada. Ainda assim, fez-se necessário o tratamento dos dados.

Para calcular as concentrações, limite de detecção e a razão entre a área bruta e líquida, foram consideradas três metodologias: INAA, com o nome *Single*, em que eram contabilizados todos os eventos, independentemente da ocorrência de coincidência; *CINAA* onde se registram em cada detector, todas as emissões gama em que os requisitos de coincidência foram cumpridos, sem fazer qualquer filtro às energias dos raios gama coincidentes (por isso também conhecido como “coincidência de janela aberta”); por último, na análise chamada *Fatias*, os eventos só foram considerados válidos caso chegassem em coincidência com um fóton correspondente à emissão em cascata.

5.1 – Determinação das concentrações

Um estudo sobre os elementos candidatos à CINAA foi desenvolvido por Souza (2019). Na pesquisa foram escolhidos elementos já utilizados em INAA, que possuem características adequadas para a técnica, assim, sendo diferenciados em três faixas diferentes de probabilidade de emissão em cascata para aplicação em CINAA, sendo elas:

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

3. Elementos de fácil aplicação em CINAA – intensidade da cascata gama superior a 15%.

Estes três grupos podem ser encontrados nos anexos 1, 2 e 3. As medidas por CINAA utilizando a cascata de 136-264 keV referente ao Se podem ser uma alternativa para melhorias nos limites de detecção desse elemento. O Sc possui elevada probabilidade de decaimento em cascata, sendo que as medidas por CINAA possuem a capacidade de diminuição das estruturas espectrais na faixa de energia utilizada para a determinação desse elemento. Embora as probabilidades de emissão em cascata sejam um parâmetro válido para determinação e verificação da possibilidade de se realizar a medição de um isótopo por CINAA, também devem ser considerados outros parâmetros como a seção de choque para captura de nêutrons térmicos, integral de ressonância, abundância isotópica e faixa de energia da transição gama, já que a eficiência de detecção depende fortemente da energia. Para este estudo utilizamos alguns elementos do Anexo 3: ^{46}Sc , ^{134}Cs , ^{75}Se , ^{60}Co , que têm meia-vida longa e apresentam cascata gama adequada à aplicação em CINAA.

Para a realização dos cálculos de concentração não foram utilizadas as equações 2.7 e 2.8, pois o digitalizador CAEN v1724 utilizado na aquisição de dados não fornece resultados na estimativa do tempo morto e a incerteza considerada foi de 1 sigma. Ao longo do trabalho de doutorado de Souza (2019), as medições iniciais realizadas com o digitalizador CAEN produziram resultados espúrios e chegou-se à conclusão de que a correção para o tempo morto do sistema não seria suficiente para lidar com os problemas de perdas de contagem (SOUZA, 2019). Logo, a metodologia utilizada para realizar estes cálculos foi através do método do pulsador.

5.1.1 – Cobalto

A irradiação do Cobalto estável dá origem ao radioisótopo ^{60}Co , cujo esquema de decaimento simplificado pode ser visto na *Figura 2*.

As duas transições gama do ^{60}Co foram encontradas no material de referência DORM4 e no padrão sintético L3 pelas três metodologias empregadas neste estudo. Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos das concentrações do ^{60}Co da transição 1173

keV no detector 1, pelas três formas citadas acima, Fatia, INAA e CINAA, junto com os valores informativos, que são valores sem incertezas associadas.

Tabela 1 – Concentração do Co ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência DORM4 determinadas pelas três metodologias diferentes.

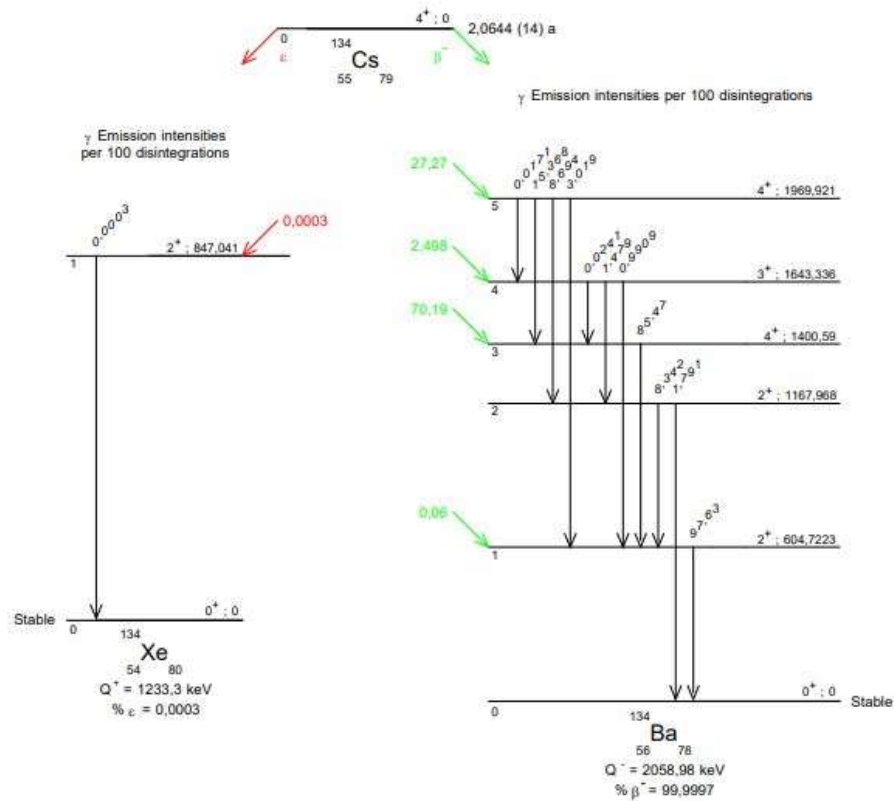
Metodologia	Concentração ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) / Incerteza	Valor Informativo
FATIA	$0,310 \pm 0,046$	0,25
CINAA	$0,289 \pm 0,023$	0,25
INAA	$0,303 \pm 0,009$	0,25

Estes materiais foram irradiados no reator e foram realizadas três contagens, a fim de identificar os elementos obtidos. Cada contagem tem uma diferença temporal de aproximadamente 7 dias de uma para outra. O resultado disto é que alguns elementos acabam perdendo a sua atividade e decaindo com o passar do tempo, restando na terceira contagem praticamente só elementos com tempo de meia-vida maior ou igual a 21 dias. As concentrações do Cobalto foram determinadas com os dados de terceira contagem (após aproximadamente 20 dias a irradiação) em virtude do menor tempo morto em relação às duas primeiras contagens. As medidas em Fatia levaram a resultados concordantes e próximos ao valor referência, enquanto os resultados de CINAA e INAA apresentam-se elevados.

5.1.2 – Césio

O ^{134}Cs é um radionuclídeo com um tempo de meia-vida de aproximadamente 2,08 anos. Também sofre decaimento β^- , com emissão em cascata de 604 keV e 795 keV. Seu esquema de decaimento está apresentado na *Figura 9*.

Figura 9 - Esquema simplificado de decaimento em cascata do ^{134}Cs .



Fonte: MARIE-MARTINE BÉ, ET AL, 2004.

A concentração do Césio obtida para a amostra GS-N, material de referência de origem geológica, usando o padrão sintético L3 como referência, apresentados na *Tabela 2*, os dados da segunda contagem do detector 2 e a transição utilizada 604 keV.

Tabela 2 – Concentração do Cs ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) obtidas pelas três metodologias diferentes.

Metodologia	Concentração ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) / Incerteza	Valor Certificado
FATIA	$5,9 \pm 0,7$	$5,4 \pm 0,26$
CINAA	$6,5 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,26$
INAA	$5,73 \pm 0,16$	$5,4 \pm 0,26$

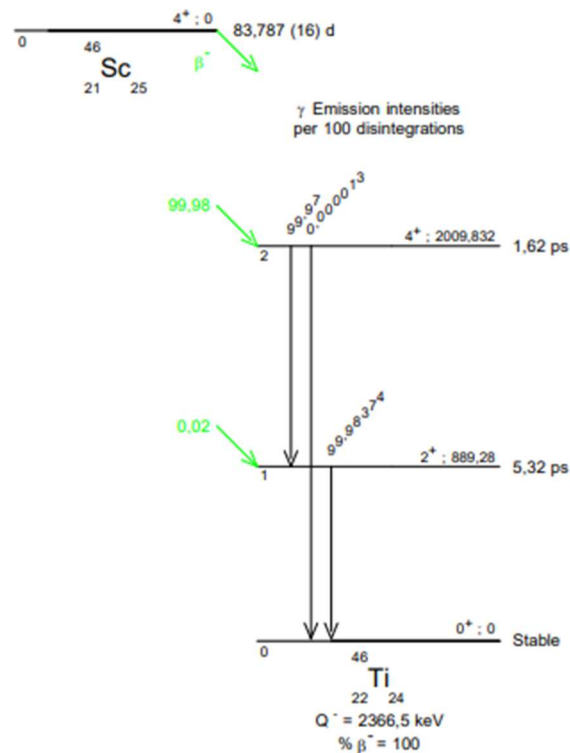
Analisando os resultados percebe-se uma pequena diferença entre as três metodologias, o valor da coincidência em modo CINAA está com uma pequena variação em relação ao certificado, mas o valor de INAA convencional bem próximo do valor

certificado. Esta análise com a técnica INAA para encontrar o Cs, já era o suficiente, sem a necessidade de filtrar os dados em energia e no tempo. As alterações nas concentrações encontradas em coincidência podem estar relacionadas ao fato de que o fotopico de 604 keV do ^{134}Cs sofre interferência do ^{124}Sb que possui transição gama de 602 keV e está presente no material de referência; por outro lado, as incertezas obtidas nas análises em coincidência foram aproximadamente duas vezes maiores que as obtidas na análise em modo single. A incerteza em INAA é menor devido a quantidade de eventos que chegam no detector, diferentemente do modo Fatia que as incertezas são maiores e os eventos selecionados são de mesmo tempo e energia.

5.1.3 – Escândio

O ^{46}Sc possui um tempo de meia-vida de aproximadamente de 84 dias, o seu decaimento ocorre por β^- e suas emissões gama de interesse são de 889 keV e 1120 keV, com intensidades relativas altas de 99%, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Esquema simplificado de decaimento em cascata do ^{46}Sc



Fonte: MARIE-MARTINE BÉ, ET AL, 2004.

Os valores das concentrações encontradas de Escândio para amostra BE-N de origem geológica com o padrão sintético R3 na transição gama 1120 keV, segunda contagem e detector 1, são mostrados na Tabela 3.

Metodologia	Concentração (mg. kg ⁻¹) /Incerteza	Valor Certificado
FATIA	20,5 ± 1,5	22,0 ± 1,5
CINAA	22,5 ± 0,9	22,0 ± 1,5
INAA	17,8 ± 0,4	22,0 ± 1,5

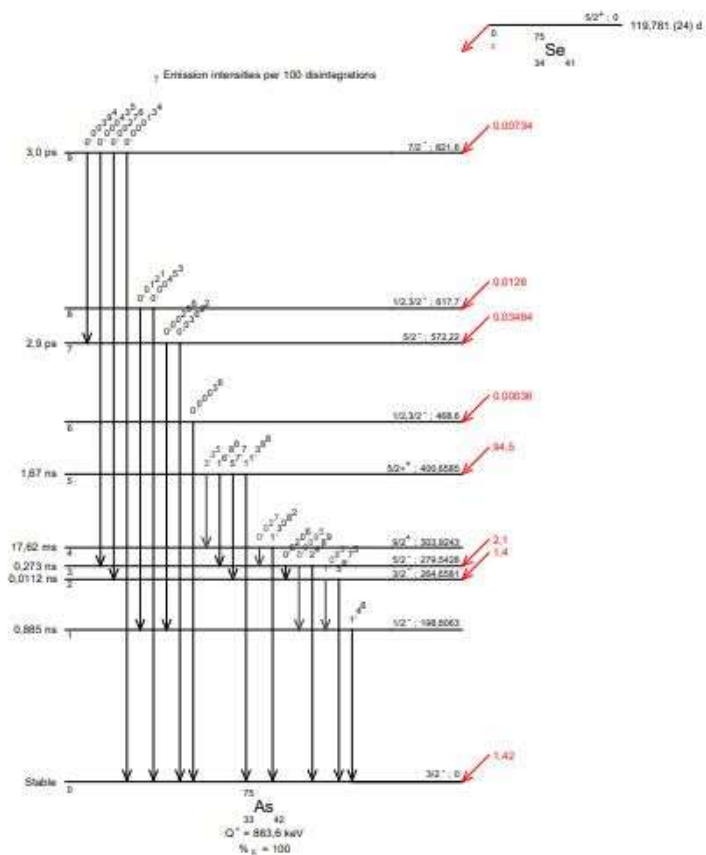
Tabela 3 - Concentração do Sc (mg · kg⁻¹) em três metodologias diferentes.

Como pode-se ver, todas as três metodologias forneceram resultados adequados, porém no modo single, INAA, o valor está abaixo do certificado; as incertezas obtidas no modo *fatia* foram uma ordem de grandeza superiores às obtidas no modo *single*, INAA, mas igual ao do valor certificado.

5.1.4 – Selênio

Outro isótopo analisado foi o ⁷⁵Se, um radionuclídeo com o tempo de meia-vida de 119 dias, que decai por meio de captura eletrônica, e apresenta duas emissões de energias 136 keV e 264 keV com maior probabilidade (*Figura 11*).

Figura 11 - Esquema simplificado de decaimento em cascata do ^{75}Se .



Fonte: MARIE-MARTINE BÉ, ET AL, 2004.

As concentrações de Selênio obtidas pelas três metodologias para o material de referência OY, usando o padrão sintético S3 e a segunda contagem do detector 1, são apresentadas na Tabela 4, e pode-se perceber que os resultados são compatíveis com o esperado, ainda que as incertezas sejam muito baixas – em especial, a incerteza obtida para a metodologia CINAA a incerteza é 40% menor que a obtida para INAA convencional.

Tabela 4 - Concentração do Se ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) em três metodologias diferentes

Metodologia	Concentração ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) / Incerteza	Valor Certificado
FATIA	1,99 ± 0,08	2,06 ± 0,15
CINAA	1,66 ± 0,06	2,06 ± 0,15
INAA	2,29 ± 0,10	2,06 ± 0,15

O Oyster Tissue é um material de referência biológica de ostras coletadas no golfo do México que foram descascadas e lavadas para remover sedimentos. Na sua composição verifica-se a presença de Ag, Co, Cs, Se, Na e alguns outros [NIST, 2017]. Algo que se pode observar é a presença dos radionuclídeos ^{24}Na e ^{32}P , oriundos do fato da ostra ser um molusco que vive em ambiente aquático salgado. ^{24}Na tem uma meia de 14,96 h e apresenta uma transição gama intensa de 1368 keV; já o ^{32}P tem uma meia vida de 14 dias e decai por emissão exclusivamente de partículas (β^-), resultando em grande contribuição de bremsstrahlung no espectro. Ainda assim, apesar destes elementos apresentarem concentrações altas, o fato que o radionuclídeo de interesse ter uma meia vida maior, tornou possível calcular as concentrações e detectar o ^{75}Se na amostra.

5.2 – Análise da exatidão obtidos dos resultados

Para determinar a exatidão dos resultados obtidos nas concentrações foram calculados e apresentados na Tabela 5, os valores de E_n -score (KONIEZCKA, et. al, 2009). Utilizando a equação 4.1:

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

(4.1)

onde x_{lab} é o valor obtido de forma experimental, x_{ref} é o valor do certificado, u_{lab} é a incerteza obtida experimentalmente, e u_{ref} é o resultado da incerteza padrão dos valores do certificado. Se $|E_n| \leq 1$, a estimativa é satisfatória, caso contrário, a estimativa é insatisfatória (KONIEZCKA, et. al, 2009). As Tabelas 5, 6, 7 e 8 descrevem os valores de E_n e as respectivas incertezas relativas (obtidas através das concentrações), em maioria os resultados foram insatisfatória para o esperado nas exatidões das medidas. Na Tabela 5, o E_n -score obtido para Sc usando INAA é bastante alto, indicando que essa técnica não se mostra adequada para essa medida – as técnicas de coincidência, apesar de apresentarem incertezas significativamente maiores, resultaram em uma medida muito mais confiável.

A concentração do Cobalto não possui incerteza referência, pois o seu valor não é certificado e sim, informativo. E observando as três metodologias, o resultado do En-score na técnica INAA destoa dos demais, pois fornece uma incerteza medida na concentração, menor, porém como não é certificado, tende a apresentar $E_{n-score}$ maior. Os dados do Césio na *Tabela 7*, apresentam En-score nos modos CINNA e INAA maiores que 1, o modo Fatia está dentro do valor esperado, por outro lado a incerteza relativa é de 13,48% no modo Fatia, devido à baixa estatística de contagem; nesse caso, é interessante notar que a medida CINAA resultou em uma incerteza alta e, ao mesmo tempo, um resultado menos confiável que o obtido por INAA. O Selênio apresentado na *Tabela 8*, tem uma incerteza relativa maior na técnica modo INAA e mais uma vez a medida em CINAA resulta em um valor inadequado de En-Score.

De modo geral, a técnica FATIA entregou resultados consistentemente mais confiáveis, com os menores valores de En-Score, ainda que resulte em incertezas frequentemente significativamente maiores, é sendo indicada para quantificação e Sc, Co, Cs e Se. Já a técnica CINAA, apesar de entregar resultados com incertezas intermediárias, com alguma frequência resulta em medidas imprecisas e não parece ser indicada. Os resultados obtidos em modo *single* (INAA) quase sempre apresentam as menores incertezas, mas claramente podem ser prejudicados por interferências, como se nota em todas as medidas feitas neste trabalho.

Tabela 5 – Valores de $E_{n-score}$ e a incerteza relativa para o elemento Sc.

Metodologia	En-score	Incerteza Relativa (%)
FATIA	-0,680	6,965
CINAA	0,290	4,050
INAA	-2,720	1,913

Tabela 6 – Valores de $E_{n-score}$ e a incerteza absoluta para o elemento Co.

Metodologia	En-score	Incerteza Relativa (%)
FATIA	1,309	18,310
CINAA	1,506	9,049
INAA	5,553	3,795

Tabela 7 – Valores de E_n -score e incerteza absoluta para o elemento Cs.

Metodologia	En-score	Incerteza Relativa (%)
FATIA	0,594	13,480
CINAA	1,989	8,751
INAA	1,074	2,904

Tabela 8 – Valores de E_n -score e a incerteza absoluta para o elemento Se.

Metodologia	^{75}Se	Incerteza Relativa (%)
FATIA	-0,394	3,911
CINAA	-2,517	2,762
INAA	1,272	4,847

5.3 - Análise da razão entre a área bruta e área líquida das alterações nos espectros contínuos

Nesta análise apresentaremos como a razão entre área líquida e área bruta, influencia no espectro de forma positiva. Foram utilizadas as três metodologias descritas, FATIA, CINAA e INAA, e o objetivo é que os valores obtidos sejam próximos do valor unitário, assim teremos um menor espectro contínuo e uma boa identificação das transições gama. Nas Figuras 12, 13, 14 e 15, vê-se uma comparação entre os materiais de referência e os padrões sintéticos. Os padrões sintéticos L3 e R3, apresentam as melhores razões, próximas a um, como iremos perceber mais adiante nos espectros referentes aos seus materiais, uma diminuição nos efeitos Compton e bremsstrahlung. Pode-se perceber que em todos os casos o uso de coincidência aumentou significativamente a razão entre área líquida e a área bruta, ou seja, reduziu o espectro contínuo. Esse efeito foi significativamente mais perceptível na detecção de selênio no material Oyster Tissue (Figura 15), onde o modo *fatia* resultou em uma razão uma ordem de grandeza que os demais.

Figura 12 - Razão entre a área líquida e área bruta da amostra DORM4 e padrão sintético L3 nas transições gama em coincidência 1173keV e 1332 keV.

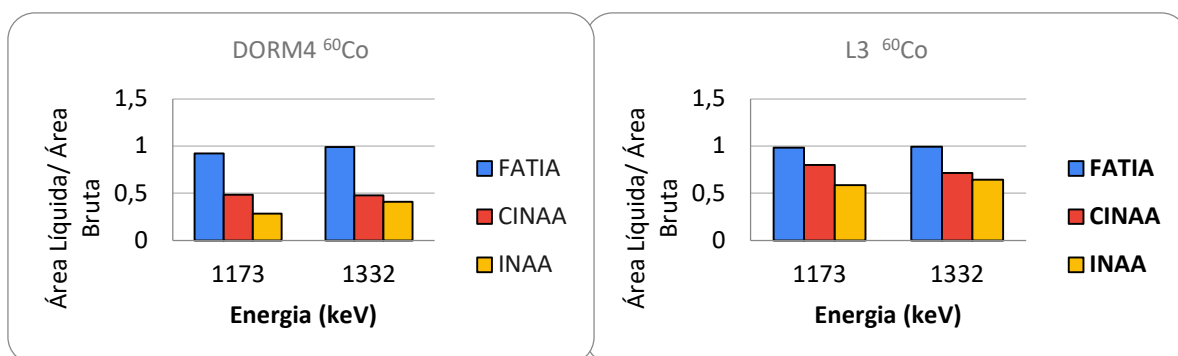


Figura 13 - Razão entre a área líquida e área bruta do material de referência GS-N e do padrão sintético L3, 2ª contagem, no detector 2 nas transições gama em coincidência 604 keV e 795 keV.

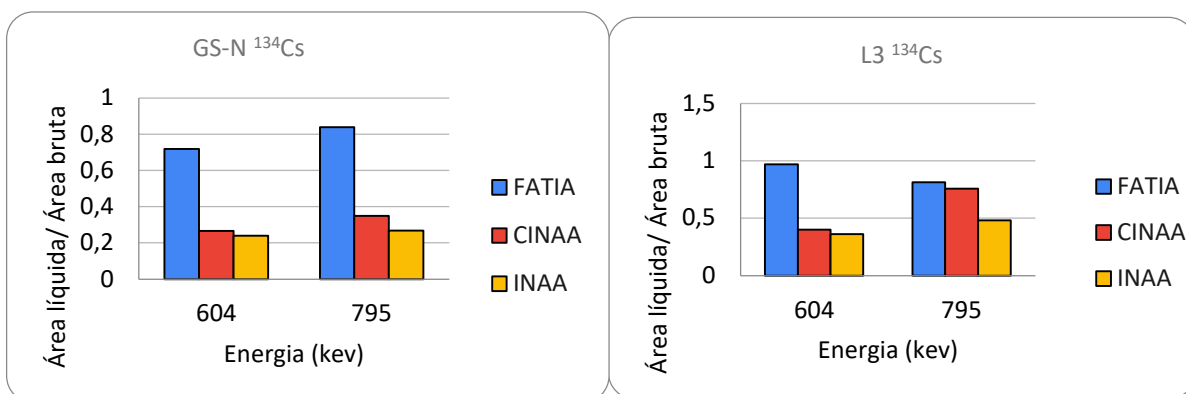


Figura 14 - Razão entre a área líquida e área bruta do material de referência BE-N e do padrão sintético R3, 2ª contagem, no detector 1 nas transições gama em coincidência 889 keV e 1120 keV.

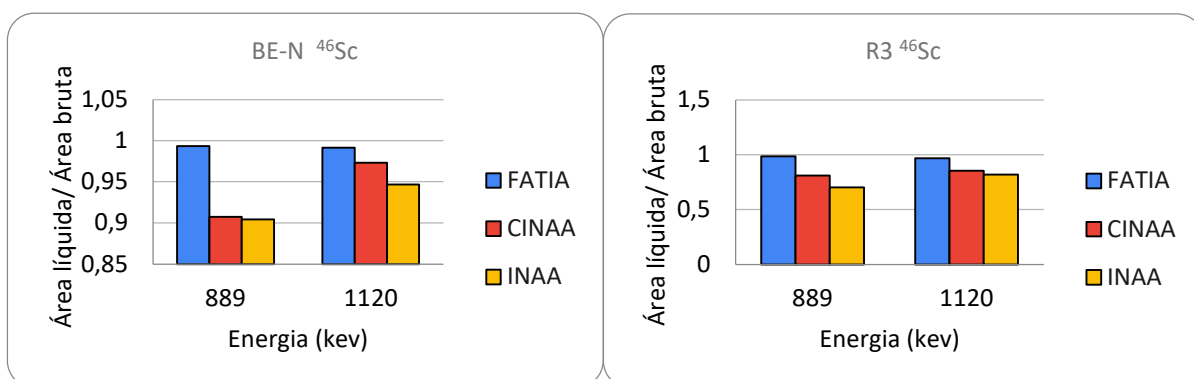
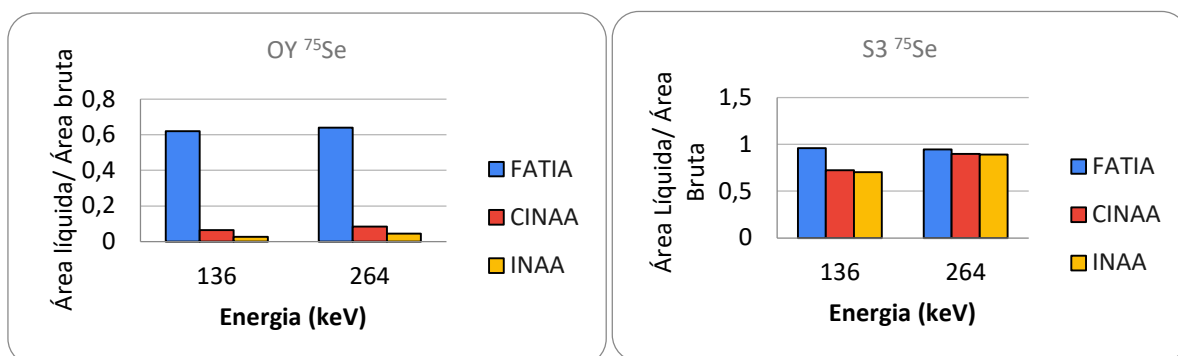


Figura 15 - Razão entre a área líquida e área bruta do material de referência OY e do padrão sintético S3, 2ª contagem, no detector 1 nas transições gama em coincidência 136 keV e 264 keV.



5.4 - Determinação dos Limites de detecção

Para avaliar a eficiência de um método, o limite de detecção é um critério importante, uma vez que ele será o menor valor da concentração detectável. Este por sua vez é proporcional ao desvio padrão do background, estimado pelas taxas de contagem dele na região do pico de energia de interesse, que corresponde à radiação de fundo e interferências de radioisótopos presentes na matriz. A expressão fornece LD em termos de taxas de contagem, sendo necessário convertê-las para unidades de concentração pela divisão por fatores como tempo de contagem e massa da amostra (CURRIE, 1968). Nas Tabelas 9, 10, 11 e 12 encontram-se os limites de detecção para cada elemento. Foram utilizadas as três metodologias descritas ao longo deste trabalho, e em geral o modo single, INAA, apresenta limites de detecção menores, mas no caso do céσιο e do selênio (material biológico) a INAA em modo single apresentaram limite de detecção significativamente inferior, por outro lado, o escândio material de origem geológico, as técnicas de coincidência levaram a limites de detecção significativamente inferiores.

Tabela 9 – Limite de detecção para o Cobalto ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência DORM4 determinado por três metodologias diferentes.

Metodologia	^{60}Co
FATIA	0,03
CINAA	0,05
INAA	0,02

Tabela 10 - Limite de detecção para o Césio ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência GS-N determinada por três metodologias diferentes.

Metodologia	^{134}Cs
FATIA	0,64
CINAA	0,78
INAA	0,18

Tabela 11 - Limite de detecção para o Selênio ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência Oyster Tissue -OY determinada por três metodologias diferentes.

Metodologia	^{75}Se
FATIA	0,14
CINAA	0,22
INAA	0,02

Tabela 12- Limite de detecção para o Escândio ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) no material de referência BE-N determinada por três metodologias diferentes.

Metodologia	^{46}Sc
FATIA	0,05
CINAA	0,04
INAA	0,26

As diferenças nos limites de detecção serão visualizadas, através dos espectros de energia em modo FATIA, CINAA e INAA, como pode ser visto na Figura 16. Os

espectros da Figura 16 A são energias em coincidência com o detector 2, exemplo: a energia 136 keV do detector 1 está em coincidência com a energia 264 keV do detector 2.

Figura 16 - Espectros obtidos na amostra biológica - OY; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 136 keV e 264 keV no detector 1; B – Modo CINAA no detector 2;

Figura 16A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 136 keV e 264 keV no detector 1.

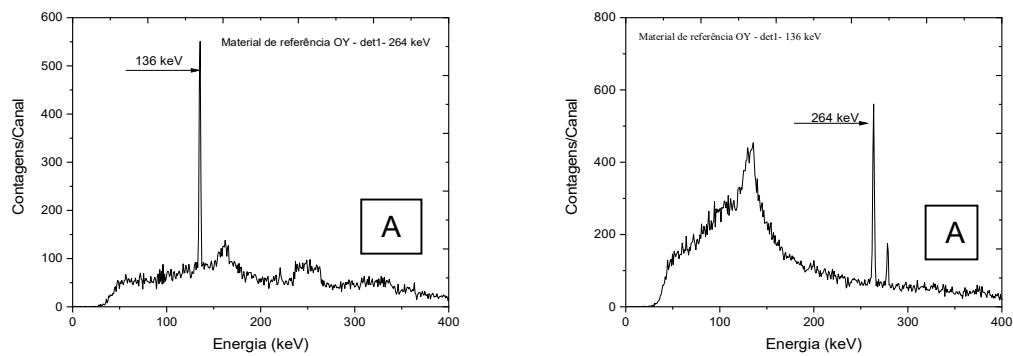
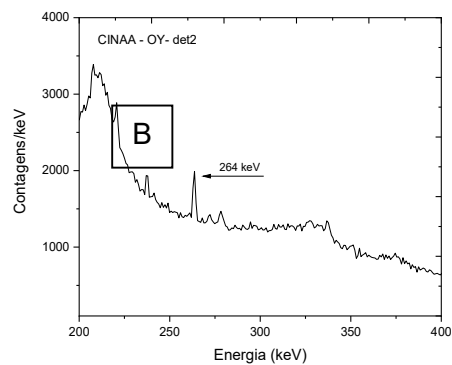
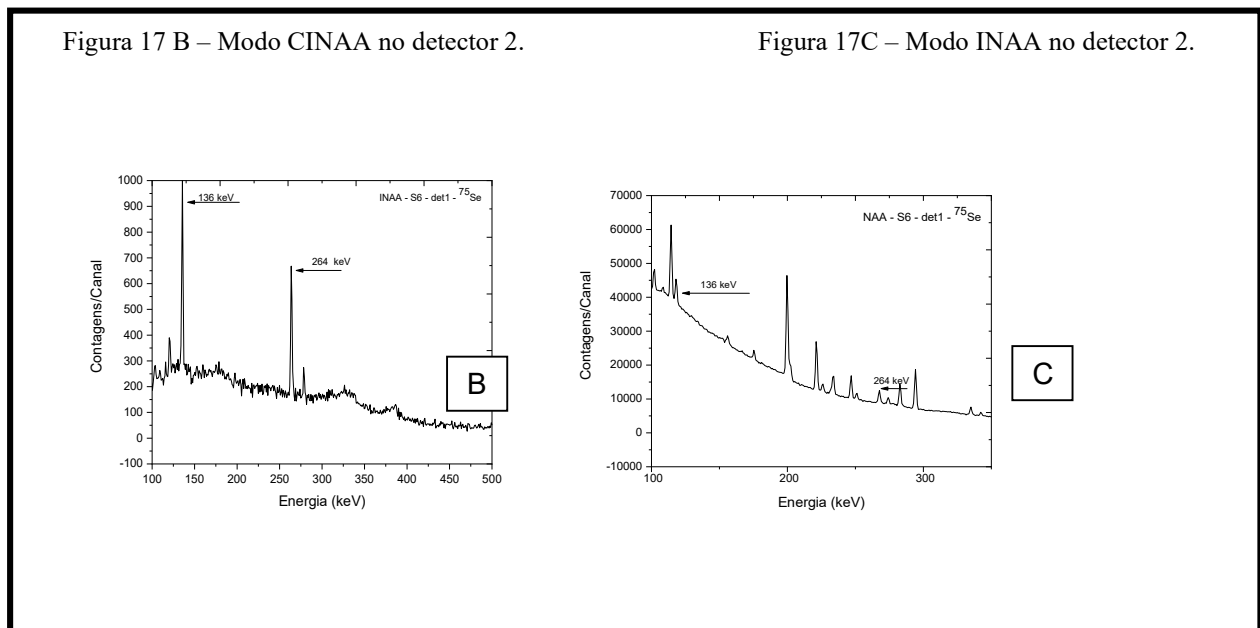
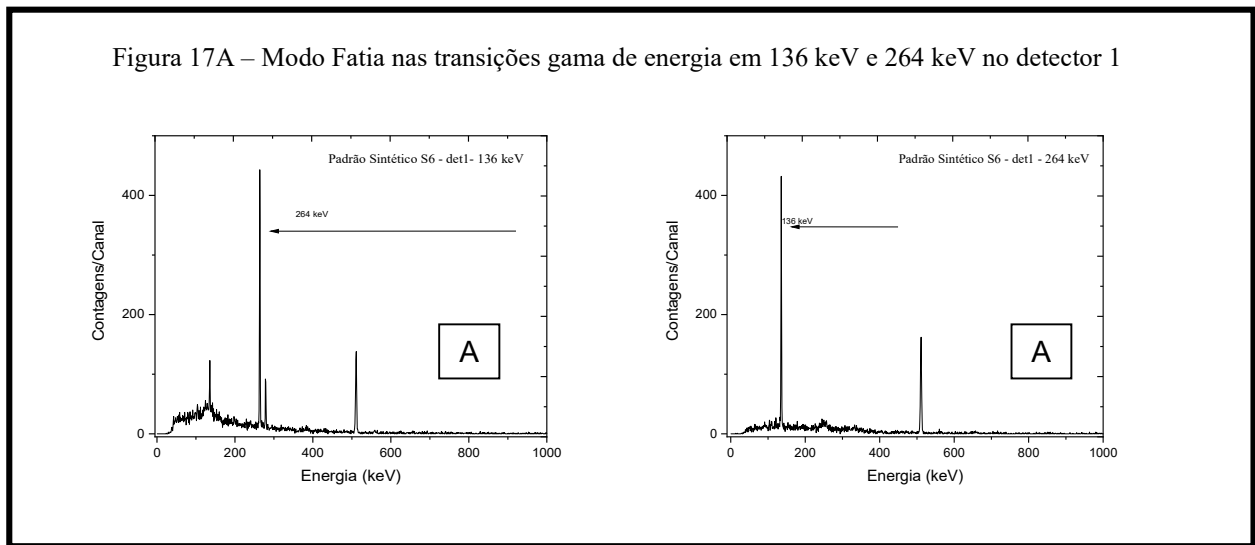


Figura 16B – Modo CINAA no detector 2.



O padrão sintético S6 foi irradiado junto com a amostra OY, método comparativo, também podemos analisar o comportamento dos espectros do padrão sintético S6, como mostra a Figura 17.

Figura 17 – Espectros obtidos no Padrão Sintético S3; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 136 keV e 264 keV no detector 1; B – Modo CINAA no detector 2; C – Modo INAA no detector 2.



Na Figura 18 veem-se os espectros obtidos para a determinação de cobalto, onde podem ser vistas as duas transições gama de 1173 e 1332 keV na amostra DORM4.

Figura 18 - Espectros obtidos no material de referência DORM4; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 1173 keV e 1332 keV no detector 1; B – Modo CINAA no detector 2; C – Modo INAA no detector 2.

Figura 18A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 1173 keV e 1332 keV no detector 1.

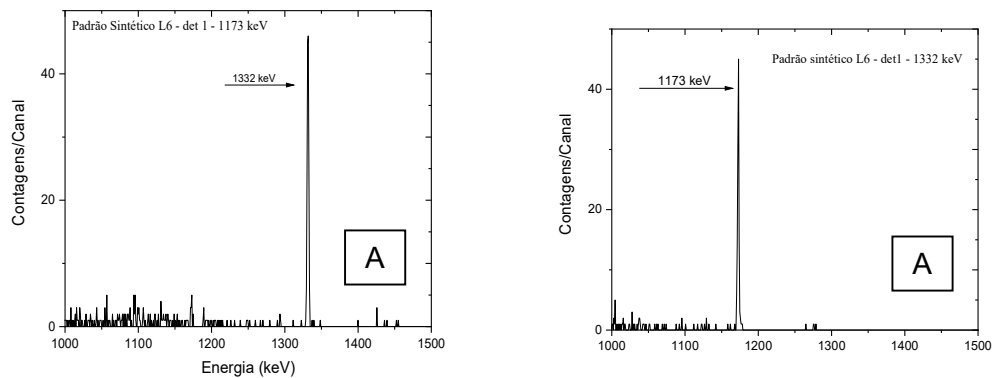


Figura 18B – Modo CINAA no detector 2

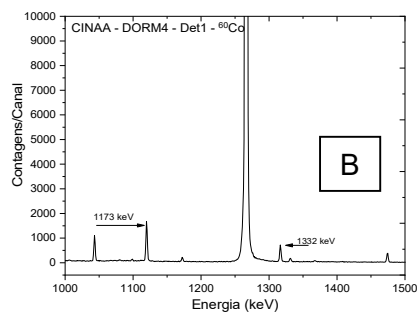
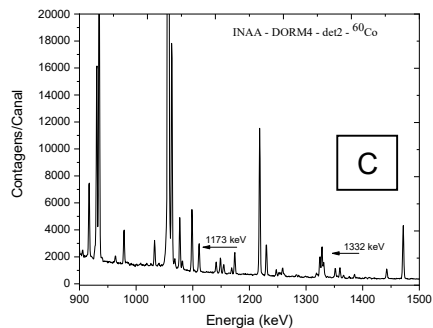
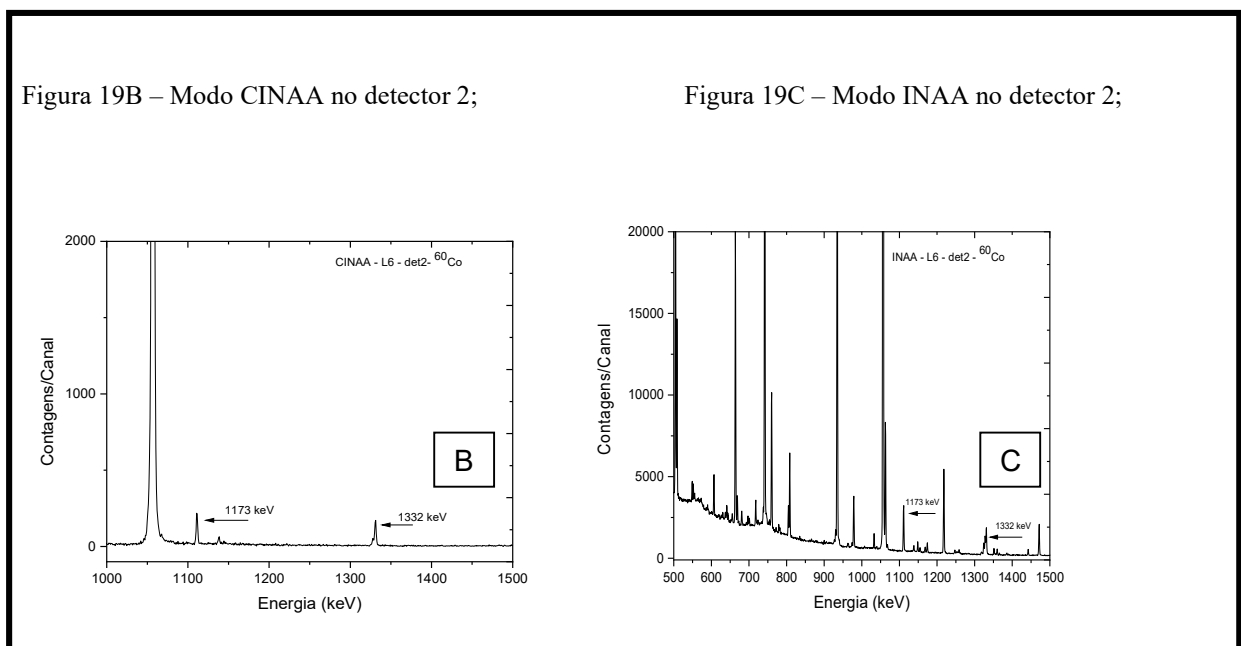
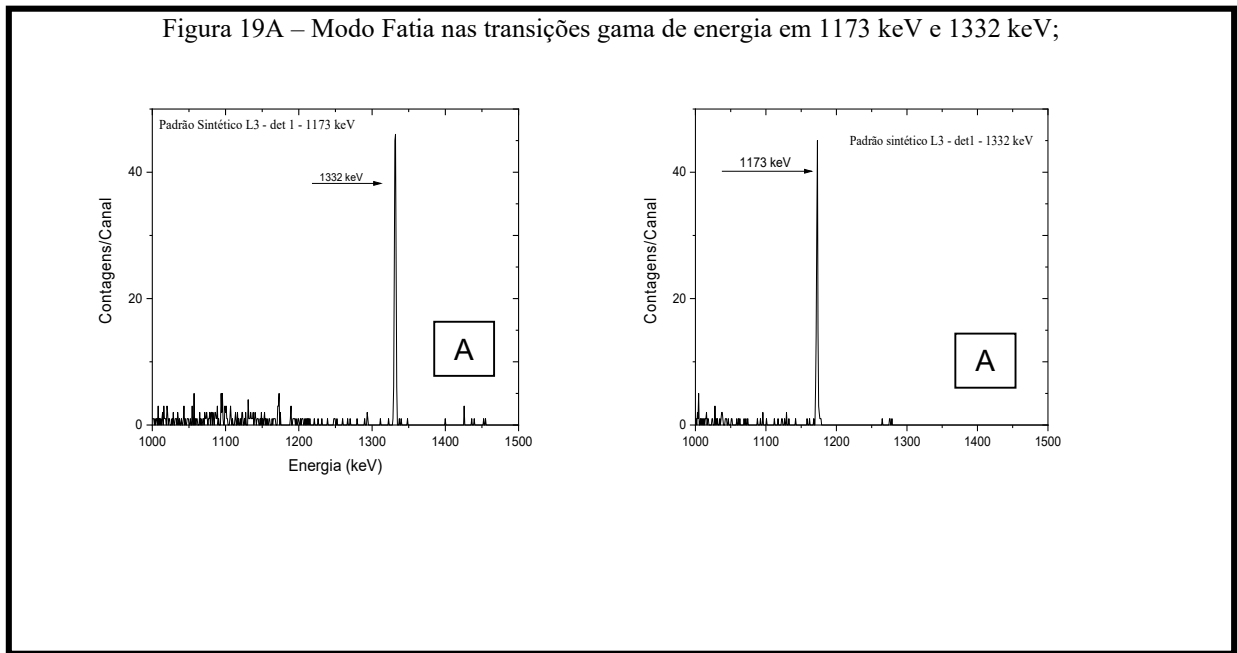


Figura 18C – Modo INAA no detector 2



Na Figura 19 mostram-se os espectros obtidos para o padrão sintético L3 visando a detecção de ^{60}Co , e pode-se perceber que o modo FATIA remove completamente os demais componentes do espectro, enquanto nos modos CINAA e INAA o pico de 1037 keV do ^{48}Sc aparece com intensidade ordens de grandeza superior à dos picos de ^{60}Co .

Figura 19 - Espectros obtidos no padrão sintético L3; A – Modo Fatia nas transições gama de energia em 1173 keV e 1332 keV; B – Modo CINAA no detector 2; C – Modo INAA no detector 2.



Comparando os gráficos das Figuras 20 A, B, C e 21 A e B é possível perceber que nas metodologias CINAA e INAA, onde não são propriamente removidos os eventos não-coincidentes, há uma predominância de espalhamento Compton e Bremsstrahlung, deixando o espectro mais ‘sujo’, ou seja, com um maior *background* em comparação aos gráficos da Figura 20 A, onde os espectros das Fatias em energia, registram apenas eventos coincidentes, diminuindo o espectro contínuo no detector 1.

Figura 20 - material de referência GS-N, 2ª contagem, no detector 2 nas transições gama em coincidência 604 keV e 795 keV; A – Modo Fatia da amostra GS-N; B – CINNA GS-N; C – INAA GS-N; D – INAA – GS-N.

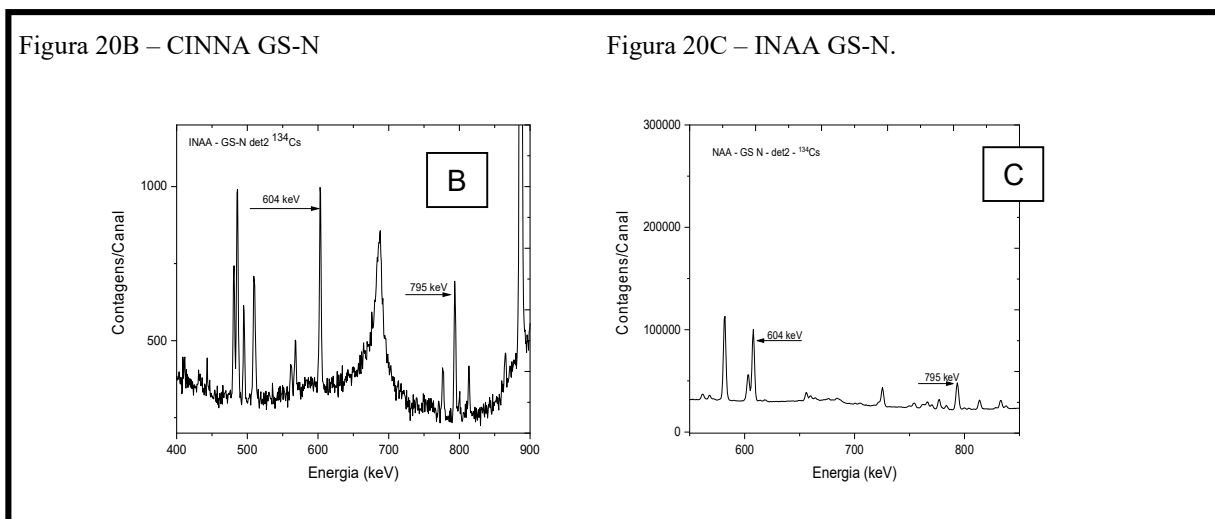
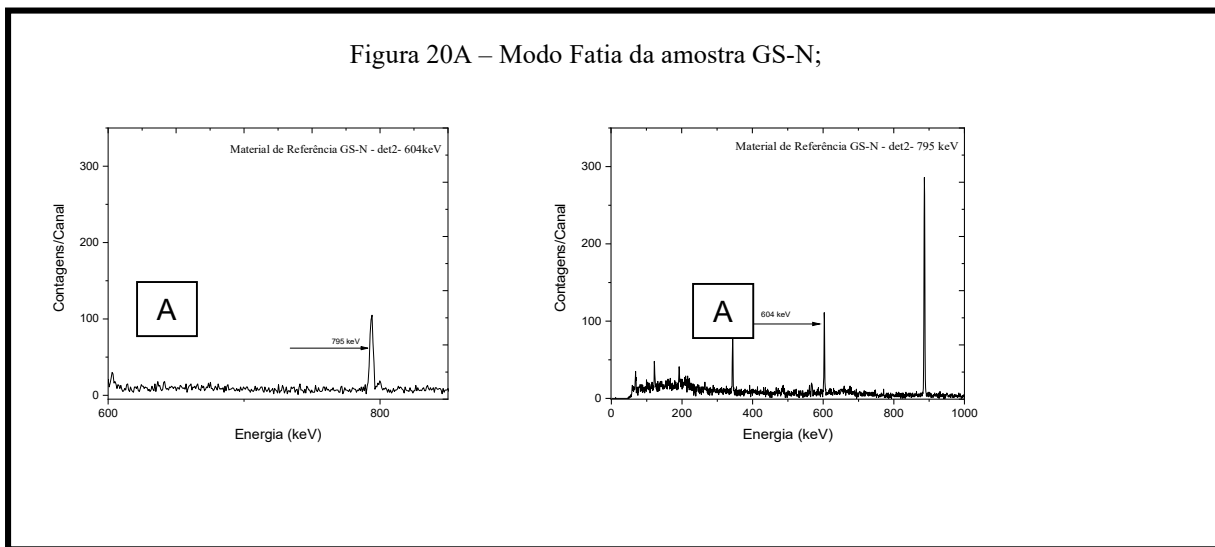


Figura 21 - Padrão sintético L3, 2ª contagem, no detector 2 nas transições gama em coincidência 604 keV e 795 keV; B - INAA – L3

Figura 21A – Padrão Sintético L3, 2ª contagem, no detector 2 nas transições gama em coincidência 604 keV e 795 keV;

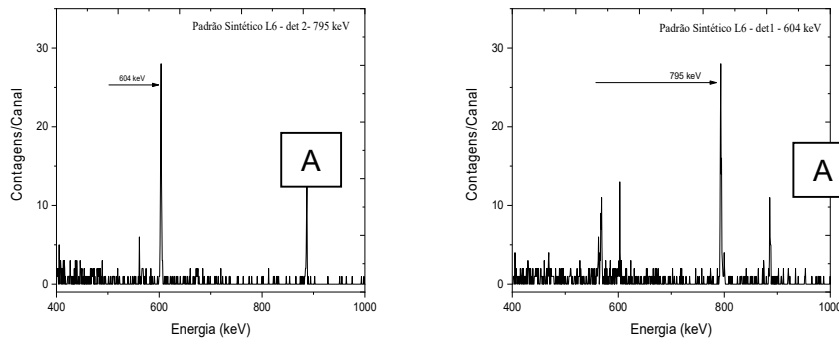


Figura 21B - INAA –L3

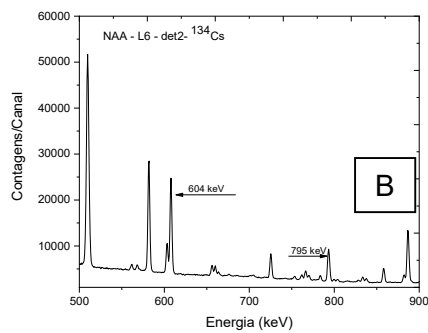


Figura 22 – Apresenta as transições gama do ^{46}Sc , nas energias de 889 keV e 1120 keV; A – Modo Fatia da amostra BE-N e o padrão R3; B – CINAA e INAA da amostra BE-N; C – CINAA e INAA do padrão sintético R3.

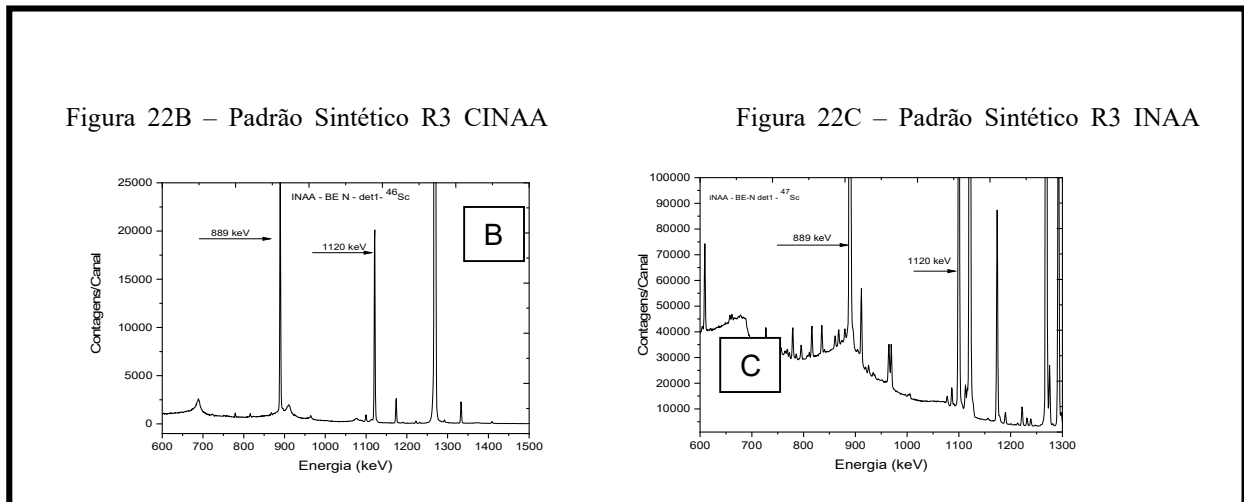
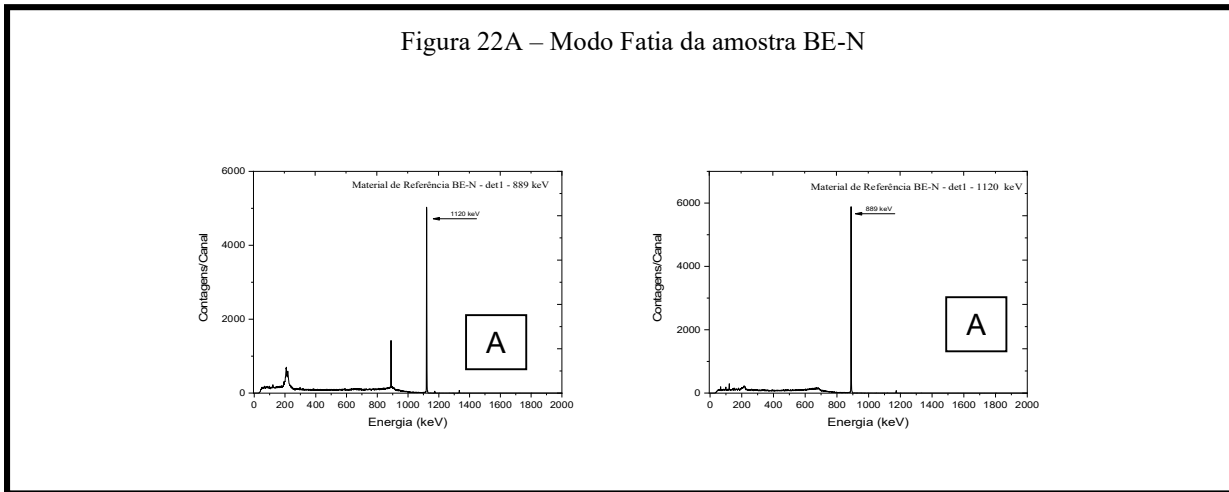


Figura 23 – Apresenta as transições gama do ^{46}Sc , nas energias de 889 keV e 1120 keV; A – Modo Fatia do Padrão Sintético R3; B CINAA e C - INAA do padrão sintético R3.

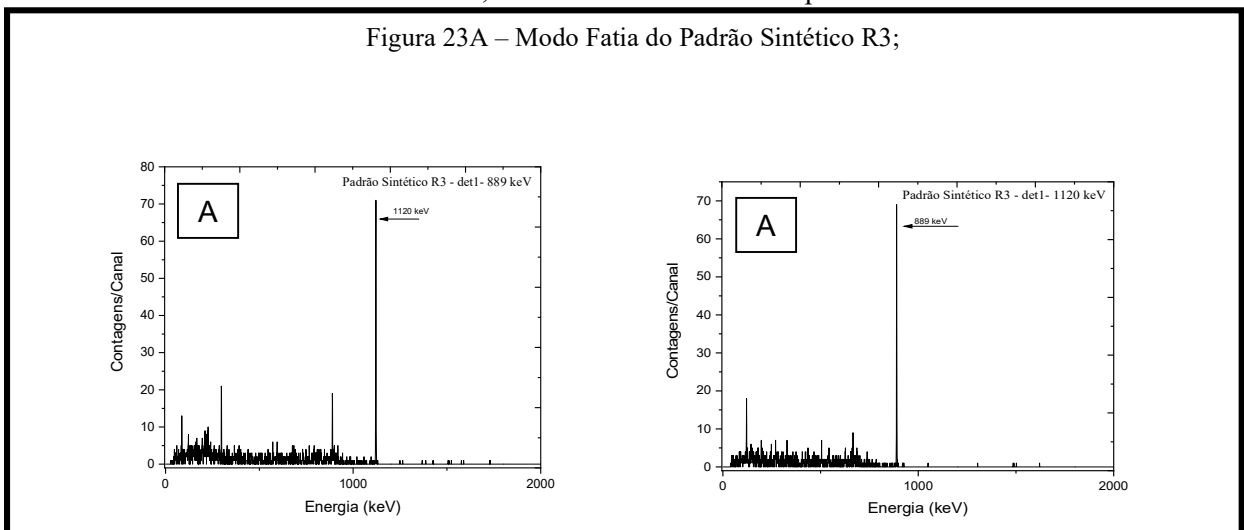


Figura 23B – CINAA

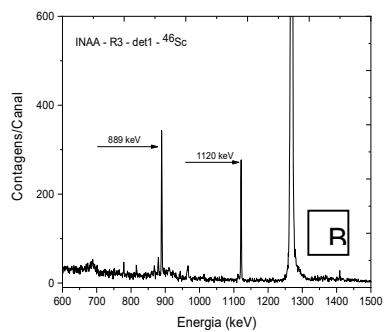
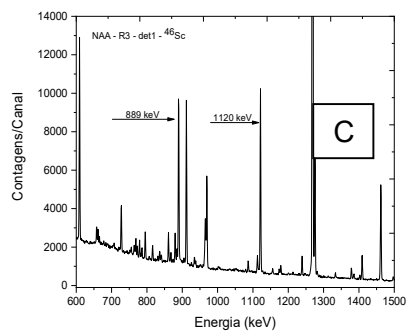


Figura 23C - INAA do padrão sintético R3.



6. CONCLUSÕES

Os resultados das concentrações dos elementos escândio, cério, selênio e cobalto obtidos através da NAA comparativa, utilizando a metodologias convencional (INAA) e duas metodologias de coincidência $\gamma\gamma$, CINAA e FATIA em materiais de referência certificados foram em maioria próximos aos valores de referência.

Os valores de E_n -score para cada metodologia foram determinados e foi possível notar que a técnica modo FATIA é a mais adequada, para estas análises, sendo a única que entregou resultados consistentemente dentro do intervalo considerado aceitável.

A análise da razão área líquida/área bruta mostrou que o uso de técnicas de coincidência reduz significativamente as contagens de fundo, em especial na amostra de origem biológica, onde a contribuição destas era mais significativa.

Os limites de detecção obtidos para cada material de referência mostraram que o uso de metodologia em modo single, apresentaram os menores valores, com exceção do Escândio, que para as coincidências completas (modo *fatia*) usualmente resulta em uma melhoria, o que se deve à diminuição da contribuição dos efeitos Compton e bremsstrahlung nos espectros apresentados.

Finalmente, os resultados apresentados demonstram que as metodologias de análise em coincidência podem ajudar na detecção destes elementos em estudo, em especial quando nos espectros são identificadas emissões de nuclídeos com emissões em energias próximas e/ou fortes contribuições de Compton e bremsstrahlung.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFASSI, Z. B. **Activation Analysis**. Boca Raton: CRC Press, 1990.

ARARIPE, D. R. et al. **Trace and major elements in geological samples from Itinguassú River Basin**, Sepetiba Bay Rio de Janeiro. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 290, n. 1, p. 381–389, 2011).

BEEMAN, J. W; BELLINI, F.; CARDANI, L.; CASALI, N. et. al. **New experimental limits on the α decays of lead isotopes**. In: *The European Physical Journal A*. Dezembro 2013. p.7. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1212.2422>

BÉ, M. M.; CHISTÉ, V.; DULIEU, C.; BROWNE, E.; CHECHEY, V.; KUZMENKO, N.; HELMER, R. L.; NICHOLS, A.; SCHONFELD, E.; DERSCH, R. **Table of radionuclides (Vol. 1 - A = 1 to 150)**. Bureau International des Poids et Mesures. Vol. 1 - A = 1 to 150, 2004, Table of radionuclides, 92-822-2206-3. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/339291955_Table_of_radionuclides_Vol_8_-_A_41_to_198

CAEN ELECTRONIC INSTRUMENTATION. USER MANUAL UM3182 MC2 ANALYZER. SOFTWARE FOR DIGITAL MULTI CHANNEL ANALYZER. REV.3- JANUARY, 2017.

CURRIE, L. A. **Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination**. *Analytical Chemistry*, v. 40, n. 3, p. 586–593, 1968.

DAVIS, ANGELA. **Mulheres, raça e classe**. Boitempo Editorial, 2016.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Física Quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Universidade de California. 1994. Santa Barbara. Cap.2. p. 26-48).

EVANS, R.D. **The Atomic Nucleus**. McGraw-Hill, Inc. New York. 1955.

FRIEDLANDER, M.; KENNEDY, J. W.; MILLER, J. M. **Nuclear and Radiochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1981. Disponível em: <https://www.iaea.org/publications/820/practical-aspects-of-operating-a-neutron-activation-analysis-laboratory> – AUSTRIA, 1990.

GONÇALVES, MOREIRA, E. **Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhões**. Perna Perna (Linnaeus, 1758). 2010. 283 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPENCNEN/SP, São Paulo. Acesso: (20/02/2022).

GOTO, J. et al. **Determination of As and Sb in iron and steel by neutron activation analysis with multiple gamma-ray detection**. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 271, n. 2, p. 323–327. ISSN 0236-5731, 2006.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; De Nadai Fernandes, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, Elsevier B.V., v. 66, n. 3-4, p. 193–241, 2011. ISSN 05848547).

HAMIDATOU, L.; SLAMENE, H.; AKHAL, T.; ZOURANEN, B. ***Imaging and radioanalytical techniques in interdisciplinary research - Fundamentals and cutting edge applications***. Ed. KHARFI, F-: Intech. Cap. 6. p. 141-178, 2013.

HATSUKAWA Y, MIYAMOTO Y, TOH Y, OSHIMA M, GHARAEI MHM, GOTO K, TOYODA K. **High-sensitive elemental analysis using multi-parameter coincidence spectrometer: GEMINI-II**. *J Radioanal Nucl Chem* 272:273–276, 2007.

HATSUKAWA, Y. et al. **Application of multiparameter coincidence spectrometry using a Ge detector sarrayto neutron activation analysis**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 482, p. 328–333, 2002. ISSN 01689002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168900201015108>

HEVESY, G.; LEVI, H. **The Action of Neutrons on the Rare Earth Elements**. *Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser*, v. 14, n. 5, p. 1–34, 1936. Disponível em: <http://gymarkiv.sdu.dk/MFM/kdvs/mfm%2010-19/mfm-14-5.pdf>. Acessado em 22/02/2022.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory**. TEC DOC 564, Vienna, 1990.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY. AGENCY. **Neutron activation analysis**. Disponível em: <https://www.iaea.org/topics/neutron-activation-analysis>. s.d. Acesso em: 29 de maio de 2020.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 4th. ed. New York: John Wiley & Sons, 010).

KONIECZKA, P.; NAMIESNIK, J. **Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory**. London: CRC Press, 2009

LANDSBERGER, S.; TSOUFANIDIS, N. **Measurement & Detection of Radiation**. 4th. ed. New York: CRC Press, 2015. 563 p. ISBN 9781482215489.

MEYER, G. **MULTIPARAMETER COINCIDENCE SPECTROMETRY APPLIED TO THE INSTRUMENTAL ACTIVATION ANALYSIS OF ROCKS AND MINERALS**. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 114, n. 2, p. 223–230, 1987.

Minc, Leah, Pearsall, **Neutron Activation Analysis (NAA)**. *Encyclopedia of*

Archaeology (Vol.3). New York. p . 1669-1683.2008.

NGUYEN, C. H.; NGUYEN N. D.; VUONG H. T., et. Al. **Characteristics of the new prompt gamma neutron activation analysis facility at the dalat research reactor.**

Ano. Acesso. Disponível em:

<https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/51/079/51079337.pdf?r=1>

NIST. About Nist SRMs. 2016. acessado em 27 de março de 2022.

NIST. **Standard Reference Material** 1566b Oyster Tissue. [S.l.], 2017. 1–6 p. NRCC. DORM-4: Fish protein certified reference material for trace metals. [S.l.], 2012

SARM. Geostandard BE-N (basalt). [S.l.], 1–2 p. 2008.

SARM. **Standard Reference Material** GS-N (Granite. [S.l.], p. 1 -2, 2009.

SHULYAKOVA, O.; AVTONOMO KOV, P.; KORNIENK, V. Science Direct, 2015. New Developments of Neutron Activation Analysis Applications. 1-9, 2015.

SINE 2020. Science and inovation with neutrons in Europe in 2020. **Neutron activation analysis (NAA).** s.d. Disponível em:

<https://www.sine2020.eu/industry/methods/neutron-activation-analysis.html>. Acesso (26/03/2022).

SOUZA, RIBEIRO JUNIOR, I. **Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia simples em medidas de Análise por Ativação Neutrônica.** 2019. 152 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. acessado (22/02/2022).

TAKEDA, M. N. **Determinação da correção para o efeito de soma em cascata para espectrômetros de HPge pelo método de Monte Carlo.** Dissertação de mestrado. IPEN. 2001. p. 105. Disponível em <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/10916/07154.pdf?sequence=1&isAllowed=y> . Acesso: (20/02/2022)

Tauhata, L., Salati, I. P. A., Di Prinzio, R., Di Prinzio, M. A. R. R. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos** - 9ª revisão - Rio de Janeiro - IRD/CNEN. p -345, 2013.

TOMLIN, B.E., ZEISLER, R, LINDSTROM, R.M. γγ **Coincidence Spectrometer for Instrumental Neutron-Activation Analysis.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 589 (2008) 243–249. 2008. p. 1-7.

WIERNIK, M. **Comparison of several methods proposed for correction of dead-time losses in the gamma-ray spectrometry of very short-lived nuclides.** Nucl. Instrum. METH. v. 95, p.13-18, 1971.

YOHO, M.; LANDSBERGER, S. **Determination of selenium in coal fly ash via γ - γ coincidence neutron activation analysis.** J. Radioanal. Nucl. Chem. v. 307, p.733-737, 2016.

ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; RIBEIRO Jr., **Aplicação de técnicas de coincidência gama-gama no LFNA-CRPQ.** Contribuições do Reator IEA-R1 para a Pesquisa Nuclear: WARP2 - II Workshop Anual do Reator de Pesquisas. Cap.10.p 99-104.2019.

ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; RIBEIRO Jr., I. S. **Analisa CAEN, A Simple Software Suite To Reduce And Analyze Coincidence Data Collected Using CAEN V1724 Digitizer.** In: Anais da XLI Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil. Maresias: [s.n.], 2018.

ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; RIBEIRO Jr., I. S. **Pile up correction for coincidence counting using a CAEN 1724 digitizer** BRAZILIAN JOURNAL OF RADIATION SCIENCES. p. 1–10, 2019.

ZAHN, G. S.; JUNQUEIRA, L. S.; GENEZINI, F. A. **OF CAX and Xsel : a software bundle to aid in automating NAA spectrum analysis.** BRAZILIAN JOURNAL OF RADIATION SCIENCES. p. 1–7, 2019.

ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; RIBEIRO Jr. **AnalisaCAEN, a simple software suite to reduce and analyze coincidence data collected using CAEN v1724 digitizer.** XLI Brazilian Meeting on Nuclear Physics (RTFNB). p 1-3, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/30891/25903.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. acessado 04/04/2022

ZEISLER, R. et al. **On neutron activation analysis with $\gamma\gamma$ coincidence spectrometry.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 314, n. 1, p. 513–519, oct 2017. ISSN 0236-5731., Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10967-017-5342-7i>. Acesso em: 13/01/2022.

Anexos

Anexos 1 - Elementos de meia vida curta que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.

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

Fonte: SPECTRA, 1998; SOUZA, 2019.

Anexos 2 - Elementos de meia via intermediária que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.

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

Fonte: SPECTRA, 1998; SOUZA, 2019.

Anexo 3 - Elementos de meia vida longa que apresentam cascata gama para aplicação em CINAA.

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

Fonte: SPECTRA, 1998; SOUZA, 2019.

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

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