

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE PROTEÍNAS EM GRÃOS PELA  
ANÁLISE DE RAIOS GAMA PRONTOS DE CAPTURA RADIOATIVA**

**ARTUR WILSON CARBONARI**

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

**Orientador: Dra. Brigitte R. S. Pecequillo**

**São Paulo**  
**1983**

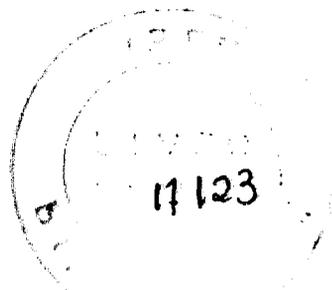
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE PROTEÍNAS EM GRÃOS PELA ANÁLISE  
DE RAIOS GAMA PRONTOS DE CAPTURA RADIOATIVA

Artur Wilson Carbonari

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

Orientadora: Dra. Brigitte R. S. Pecequillo



SÃO PAULO

1983

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
I. P. E. N.

A meu pai

Ilson Carbonari.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequillo, cuja dedicação, estímulo e sugestões tornaram possível a realização deste trabalho. É um privilégio ser seu orientando.

Agradeço também, a todas as pessoas que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho:

- Luzia Venturini, pela ajuda com o sistema eletrônico, pelos programas de computador e pelas longas correções no terminal. Obrigado.
- Vicente Romeu C. Longo, pelos "passeios" na oficina, biblioteca, CPD, etc. Obrigado.
- Raul Tadashi Yozhiyoka, pelo desenho das figuras, obrigado.
- Dr. Laércio Antônio Vinhas, pela atenção e estímulo recebidos.
- TF, ao Dr. Roberto Fulfaro, pela possibilidade de realização deste trabalho.
- IPEN-CNEN/SP, pelo uso das instalações do Instituto, sem o que este trabalho não seria possível.
- Rosana B. Carbonari, minha esposa, pelo apoio e incentivo durante todo o período deste trabalho.

Agradeço também a todos os meus familiares e amigos, pelo incentivo recebido.

## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE PROTEÍNAS EM GRÃOS PELA ANÁLISE DE RAIOS GAMA PRONTOS DE CAPTURA RADIOATIVA

Artur Wilson Carbonari

A existência de uma técnica não-destrutiva, precisa e rápida, para a determinação do conteúdo de proteínas em grãos, é o fator mais importante nos programas de geração de espécies de grãos com um alto teor de proteínas. O nível de proteínas pode ser calculado diretamente pela determinação da quantidade de nitrogênio nos grãos.

O objetivo deste trabalho é mostrar que a técnica de análise de raios gama prontos de captura radioativa de nêutrons térmicos pode ser utilizada para a determinação do conteúdo de nitrogênio em grãos, sem destruição química da amostra, com grande precisão e relativa rapidez. Esta determinação é baseada na detecção dos raios gama prontos emitidos pelo produto da reação  $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ . As amostras são irradiadas no canal tangencial do reator de pesquisas IEA-R1 e, para a detecção da radiação gama é usado um espectrômetro de pares. Foi determinada a quantidade de nitrogênio em amostras de soja, feijão, ervilha e arroz e os valores obtidos comparados com os conteúdos típicos de nitrogênio para cada grão.

ABSTRACT

DETERMINATION OF PROTEIN CONTENT IN GRAINS BY RADIOACTIVE THERMAL  
NEUTRON CAPTURE PROMPT GAMMA RAYS ANALYSIS

Artur Wilson Carbonari

The existence of a fast, accurate and non-destructive technique for the protein content determination in grains is the most important factor in plant breeding programmes. The protein level can be calculated directly by the determination of nitrogen content in grains.

The purpose of this work is to show that the radioactive thermal neutron capture prompt gamma rays technique can be used to determinate the nitrogen content in grains without chemical destruction, with good precision and relative rapidity. This determination is based on the detection of prompt gamma rays emitted by the  $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$  reaction product. The samples has been irradiated in the tangencial tube of the IEA-R1 research reactor and a pair spectrometer has been used for the detection of the prompt gamma rays. The nitrogen content is determinated in several samples of soybean, common bean, peas and rice, and the results is compared with typical nitrogen content for each grain.

## ÍNDICE

Pág.

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| CAPÍTULO I   | INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| I - 1        | O problema do déficit de proteínas .....                                      | 1  |
| I - 2        | Aplicação de técnicas nucleares para a medida de nitrogênio em vegetais ..... | 5  |
| CAPÍTULO II  | TÉCNICA DE ANÁLISE DOS RAIOS GAMA PRONTOS DE CAPTURA RADIOATIVA .....         | 10 |
| II - 1       | Princípio básicos .....   | 10 |
| II - 2       | Aplicação da técnica na determinação de nitrogênio em grãos .....             | 17 |
| CAPÍTULO III | SISTEMA EXPERIMENTAL .....  | 19 |
| III-1        | Arranjo experimental .....  | 19 |
| III-2        | Suporte de alvos .....  | 23 |
| III-3        | Espectrômetro de pares .....  | 26 |
| CAPÍTULO IV  | ANÁLISE DOS RESULTADOS .....  | 32 |
| IV - 1       | Método de análise .....   | 32 |
| IV - 2       | Programas de computador para o cálculo das áreas .....                        | 37 |
| IV - 3       | Eficiência do sistema de detecção .....                                       | 39 |
| CAPÍTULO V   | RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....  | 42 |
| V - 1        | Amostras medidas .....  | 42 |
| V - 2        | Avaliação experimental da constante de proporcionalidade C .....              | 44 |
| V - 3        | Alvo padrão de nitrato de potássio .....                                      | 48 |
| V - 4        | Amostras de soja .....  | 50 |
| V - 5        | Amostras de feijão .....  | 54 |
| V - 6        | Amostras de ervilha .....   | 56 |

|                            |  |    |
|----------------------------|--|----|
| V - 7                      | Amostra de arroz .....   | 58 |
| V - 8                      | Reprodutibilidade do método .....                                      | 59 |
| V - 9                      | Erros experimentais .....  | 61 |
| CAPÍTULO VI                | CONCLUSÕES .....   | 63 |
| APÊNDICE                   | CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA RELATIVA DO SISTEMA DE DETECÇÃO ..... | 67 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | .....  | 71 |

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I - 1 O problema do déficit de proteínas

Garantir um suprimento de alimentos em quantidade e quali  
dade suficientes para toda a população atual e futura do nosso plane  
ta - o rápido aumento populacional obviamente resulta num aumento na  
demanda de alimentos - constitui um dos grandes desafios da humanida  
de.

Além da pressão populacional, a crise de energia contribui  
negativamente para a produção de alimentos, pois grande parte da e  
nergia consumida nesta produção é de origem fóssil, tal como os fer  
tilizantes e os combustíveis utilizados para a operação das máquinas  
agrícolas.

Este quadro se agrava em certas regiões onde já existe um  
déficit de terras produtivas, água e energia, que só tende a se in  
tensificar com o aumento populacional. E, por último, a degradação e  
cológica da terra, água e recursos biológicos vitais tendem a redu  
zir a produtividade do agroecossistema.

No mínimo 43 compostos e elementos químicos são necessários  
para uma dieta humana adequada<sup>1</sup>. Destes nutrientes essenciais, 17  
são minerais como o cálcio, ferro e magnésio; os restantes agrupam  
se em quatro grupos principais: gorduras e ácidos gordurosos, vitam  
nas, carboidratos e proteínas.

Uma deficiência em qualquer um destes componentes cria sérios problemas para a saúde do homem, mas o maior problema nos países em desenvolvimento situa-se no déficit de proteínas e carboidratos. Uma deficiência em calorias resulta em subnutrição, enquanto que uma dieta pobre em proteínas leva a uma má nutrição, o que constitui o problema geral do déficit proteínas-calorias, uma vez que o corpo humano, frente a uma falta de calorias, converte proteínas em calorias, mas não realiza o processo reverso<sup>2</sup>.

Atualmente, cerca de um terço da população mundial sofre de sérios problemas de alimentação. Estima-se que o suprimento de proteínas no mundo deva, no mínimo, dobrar até o ano 2000<sup>1</sup>. Cerca de três quartos deste aumento serão necessários para dar conta do incremento populacional, enquanto que um quarto seria necessário para acabar com o atual déficit de proteínas.

O aumento da produção de proteínas provenientes de fontes vegetais é, reconhecidamente, a solução imediata para o problema do déficit de proteínas e calorias com uma grande vantagem econômica: para produzir 1 kg de proteínas de origem animal, são necessários 5 kg de proteínas de origem vegetal e cerca de 8 a 10 vezes mais água<sup>3</sup>. A proporção entre as duas fontes de proteínas, vegetal e animal é, atualmente, da ordem de 7:3, ou seja, cerca de 70% da proteína diária consumida no mundo vêm dos vegetais<sup>1</sup>.

Uma dieta correta em proteínas deve conter uma certa quantidade mínima de cada um dos oito aminoácidos essenciais necessários ao organismo humano. As proteínas de origem animal são de qualidade nutricional maior do que as proteínas de origem vegetal, porque elas são compostas de todos esses oito aminoácidos essenciais em quantidades relativamente adequadas. Entretanto, as proteínas de origem vegetal são pobres em somente um ou dois tipos destes aminoácidos. Pode-se então, através de uma combinação seletiva de cereais, legumes e outros vegetais, obter um suprimento adequado das proteí-

nas necessárias à dieta de um adulto.

Portanto, uma dieta exclusivamente à base de alimentos vegetais pode substituir, com respeito às proteínas, a alimentação animal. Além disto, a estocagem, processamento e distribuição de grãos (cereais e legumes) - principais fontes de proteínas de origem vegetal - são muito mais fáceis, de menor custo e, a sua durabilidade sem deterioração é muito maior.

Então, existe um grande interesse em conhecer o conteúdo de proteínas nos vegetais, especialmente nos grãos, uma vez que estes constituem uma fonte alternativa de proteínas, em substituição à proteína de origem animal e cujo consumo tende a aumentar. Há, conseqüentemente, um crescente interesse em pesquisar novas variedades de plantas que contenham mais proteínas, além de proporcionarem um maior rendimento na sua produção.

Os principais elementos presentes nos vegetais são o carbono, o oxigênio, o hidrogênio e o nitrogênio. Dentre eles, a determinação analítica do nitrogênio é de especial interesse, pois a sua concentração está diretamente relacionada ao conteúdo total de proteínas nos materiais biológicos. Se o conteúdo de proteínas é calculado a partir da concentração de nitrogênio em um vegetal, um fator de conversão constante é usado, para uma mesma espécie de planta: por exemplo, para o trigo este fator é de 5,7, enquanto que para o arroz é de 5,95<sup>1</sup>.

O fator de 6,25 é um valor aceitável para expressar o conteúdo de proteínas a partir da concentração de nitrogênio em todas as espécies de plantas<sup>1</sup>. No entanto, podem ocorrer variações na composição das proteínas por razões genéticas ou por influências ambientais. Portanto, é aconselhável fornecer diretamente o conteúdo de nitrogênio, quando este está sendo determinado, ou utilizar o va-

lor do fator de conversão adequado.

Um dos campos onde o interesse pela determinação analítica de proteínas é muito grande, é o de programas de "plant breeding" (programas de geração de espécies com um alto teor de proteínas) que necessitam de uma monitoração da quantidade de proteínas em grandes populações de grãos (da ordem de 10.000 na segunda geração) sem preparação química e destruição das amostras para uma seleção adequada<sup>4,5</sup>. Tais programas constituem-se numa das maneiras mais promissoras de redução da deficiência de proteínas nos países em desenvolvimento sem alterar os hábitos alimentares da população, aumentando o conteúdo de proteínas dos principais alimentos<sup>6</sup>.

O primeiro passo em um programa de "plant breeding" é a determinação da quantidade de nitrogênio em grãos, como meio de seleção. Para aperfeiçoar a natureza hereditária de uma população "breeding", as variedades de baixo conteúdo de proteínas devem ser eliminadas pela medida do conteúdo de proteínas nos grãos de sucessivas progêneses. O êxito de tais programas depende, portanto, da aplicação adequada de técnicas de observação nos diferentes estágios de seleção<sup>1,4,6,7</sup>.

Também na agronomia, a determinação analítica do nitrogênio é de grande importância na otimização da produção vegetal, pois tal produção depende da quantidade de fertilizantes e do seu tempo de aplicação nas plantações, o que influencia fortemente a quantidade e, em um grau menor, a qualidade da proteína produzida.

Na indústria alimentícia, alimentos constituídos de misturas de vários componentes são usualmente fabricados tanto para a nutrição humana, quanto para a nutrição animal. A composição final des

tes alimentos deve ser padronizada com respeito aos componentes nutricionamente importantes, como as proteínas, carboidratos, etc. Como no caso das proteínas existe uma variação muito grande de um componente para outro, um controle contínuo do conteúdo de nitrogênio do produto final deve ser realizado para, de um lado, garantir uma concentração mínima de proteínas e, por outro lado, evitar um conteúdo excessivo de proteínas por razões econômicas. Neste caso, a principal exigência para a aplicação de uma técnica adequada é quanto à possibilidade de uma medida contínua da concentração de nitrogênio em um fluxo contínuo de materiais volumosos.

#### I - 2      Aplicação de técnicas nucleares para a medida de nitrogênio em vegetais

A necessidade de uma determinação adequada de proteínas nos alimentos vegetais levou a um rápido desenvolvimento de técnicas de observação de nitrogênio: tanto as técnicas químicas clássicas foram automatizadas para permitirem maiores taxas de análise, como os métodos nucleares foram desenvolvidos para permitirem sua utilização na determinação de nitrogênio na matéria vegetal.

As técnicas químicas clássicas<sup>8</sup>, automatizadas ou não, geralmente necessitam de muito tempo para a preparação química das amostras e para o tratamento químico, sendo, em ambos os casos, destrutivas<sup>8,9</sup>.

Como uma alternativa potencial, os métodos nucleares de análise apresentam algumas vantagens<sup>1,4,6</sup>:

- não necessitam de preparação química da amostra.

- são muito sensíveis e precisos.
- não resultam em contaminação química.
- são razoavelmente rápidos.
- são totalmente automatizados e os dados obtidos podem ser processados.
- dependendo da dose de irradiação, são não-destrutivos<sup>4</sup>.

Além disto, as técnicas nucleares de análise apresentam a vantagem adicional de permitirem a análise simultânea de outros elementos presentes na amostra.

A principal desvantagem é quanto ao custo inicial, que é muito alto. No entanto, este custo inicial pode ser rapidamente amortizado se a técnica empregada for utilizada continuamente por um longo período de tempo.

Os principais elementos químicos que constituem a matéria vegetal, além do nitrogênio, são o oxigênio, o hidrogênio e, principalmente, o carbono. Portanto, um método nuclear para a determinação analítica do nitrogênio não pode ser utilizado se, para esta determinação, ele sofre fortes interferências de algum destes elementos. Além disto, um vegetal possui pequenas concentrações de Ca, Mg, K, P, Na, S, Cl e Si e, portanto, devem-se estudar cuidadosamente as possíveis interferências destes elementos no método a ser utilizado. A interferência de elementos pesados pode ser desprezada pois estes aparecem em concentrações muito baixas nos vegetais.

Como a concentração de nitrogênio na matéria vegetal seca é sempre maior do que 1%, nenhuma exigência mais rigorosa é feita quanto à sensibilidade do método utilizado.

As principais técnicas nucleares utilizadas para a determinação de nitrogênio em grãos são:

- 1) Análise por ativação com nêutrons rápidos<sup>4,10,11,12</sup>: é baseada na reação  $^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$ , induzida por nêutrons de 14,7 MeV obtidos em aceleradores de dêuterons de baixa energia através da reação  $^3\text{H}(d,n)^4\text{He}$ , ou em cíclotrons pela reação  $^9\text{Be}(d,n)^{10}\text{B}$ . O isótopo  $^{13}\text{N}$  formado é um emissor de pósitrons e a sua detecção é feita pelo raio gama de 511 keV de aniquilação do pósitron. No entanto, esta técnica sofre interferências do potássio e do fósforo que também formam emissores de pósitrons,  $^{38}\text{K}$  e  $^{30}\text{P}$ , pela reação com nêutrons rápidos (n,2n). Além disto, o carbono e o oxigênio também formam o isótopo  $^{13}\text{N}$ , ativados pelos prótons de recuo produzidos pela colisão dos nêutrons rápidos com os núcleos de hidrogênio presentes na amostra.
- 2) Análise por ativação fotonuclear<sup>4,13,14</sup>: é baseada na reação  $^{14}\text{N}(\gamma,n)^{13}\text{N}$ , induzida por fótons de alta energia, aproximadamente 10 MeV, produzidos em bétatrons ou aceleradores lineares pela incidência de elétrons acelerados em alvos de tungstênio. Aqui, também é formado o isótopo  $^{13}\text{N}$ , emissor de pósitrons, e a sua detecção é feita da mesma maneira que na técnica de análise por ativação com nêutrons rápidos. As principais interferências nesta técnica são o cloro e o potássio que também formam emissores de pósitrons:  $^{34}\text{Cl}$  e  $^{38}\text{K}$ .
- 3) Análise por ativação com prótons<sup>4,15,16</sup>: é baseada nas reações  $^{14}\text{N}(p,d)^{13}\text{N}$ , induzida por prótons de alta energia, e  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  induzida por prótons de baixa energia. Nesta técnica não há interferências significativas. Os prótons necessários para as reações são produzidos em cíclotrons.

- 4) Análise de raios gama prontos de captura radioativa<sup>4,17,18,19</sup>: é baseada na reação  $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ , produzida por nêutrons térmicos gerados por um reator nuclear ou por fontes isotrópicas de nêutrons. Não há interferência de quaisquer outros elementos presentes na amostra, pois a energia dos raios gama emitidos pelos outros constituintes é diferente da energia do raio gama emitido pelo isótopo  $^{15}\text{N}$  (capítulo II-2).

As três primeiras técnicas são técnicas de análise por ativação nas quais a determinação é feita em três etapas: primeiro a amostra é irradiada pelas partículas necessárias para induzir a reação desejada, durante um período de tempo suficiente para a formação do isótopo produto em quantidades adequadas; a segunda etapa consiste em um tempo de espera, convenientemente calculado, entre o fim da irradiação e o início da detecção da emissão radioativa do isótopo formado, que é feita na terceira e última etapa.

A quarta e última técnica não é uma técnica de análise por ativação, pois o núcleo formado na reação emite os raios gama quase que instantaneamente após a captura do nêutron. Portanto, a detecção deste raios gama prontos é feita simultaneamente à irradiação da amostra, contribuindo para uma maior rapidez desta técnica. A possibilidade de utilizar uma fonte isotrópica de nêutrons reduz substancialmente os custos do uso desta técnica, além de permitir a determinação "on line" do conteúdo de nitrogênio, isto é, numa linha de controle, à medida que se faz a seleção dos grãos.

O objetivo deste trabalho é, portanto, desenvolver uma metodologia para a aplicação desta técnica na determinação de nitrogênio em diversos grãos. Para isto foram determinadas as quantidades de nê

nitrogênio em grãos de soja, feijão, ervilha e arroz. Os valores obtidos foram comparados com resultados determinados por outros métodos de análise.

O capítulo II descreve com detalhes os princípios básicos que regem a técnica de análise de raios gama prontos de captura, bem como analisa as possibilidades de aplicação desta técnica na determinação de nitrogênio em grãos.

O capítulo III fornece uma descrição do arranjo experimental e do sistema de detecção utilizados para a efetuação das medidas, enquanto que no capítulo IV é mostrado o método matemático utilizado para a análise dos resultados obtidos.

O capítulo V apresenta os resultados obtidos nas medidas de diversas amostras de grãos e o capítulo VI é reservado para as conclusões acerca do trabalho desenvolvido.

## CAPÍTULO II

### TÉCNICA DE ANÁLISE DOS RAIOS GAMA PRONTOS DE CAPTURA RADIOATIVA

#### II - 1 Princípios básicos

Uma reação nuclear em que um nêutron térmico é capturado por um núcleo alvo e somente raios gama são emitidos, é chamada de reação de captura radioativa de nêutrons térmicos, ou, de uma forma mais compacta, reação  $(n, \gamma)$ .

Quando o núcleo alvo captura o nêutron, forma-se um novo núcleo num estado de energia mais alta do que o seu estado fundamental, isto é, o núcleo composto formado (núcleo alvo + nêutron capturado) é deixado num estado excitado. O núcleo composto, então, decai para o estado fundamental, geralmente passando através de vários estados intermediários de energia. Nesta desexcitação do núcleo composto, o excesso de energia é liberado na forma de raios gama cujas energias são exatamente iguais à separação entre os níveis de energia do núcleo composto, como mostra a figura 1.

O conjunto das energias (desde alguns keV até ~ 11 MeV) dos raios gama prontos emitidos no decaimento do núcleo composto forma o chamado espectro de energia dos raios gama emitidos pelo

núcleo formado. Um espectro, portanto, é formado por linhas, de tal modo que a posição de cada linha é proporcional à energia do raio gama emitido, e a altura de cada linha é proporcional à intensidade com que os raios gama daquela energia são emitidos.

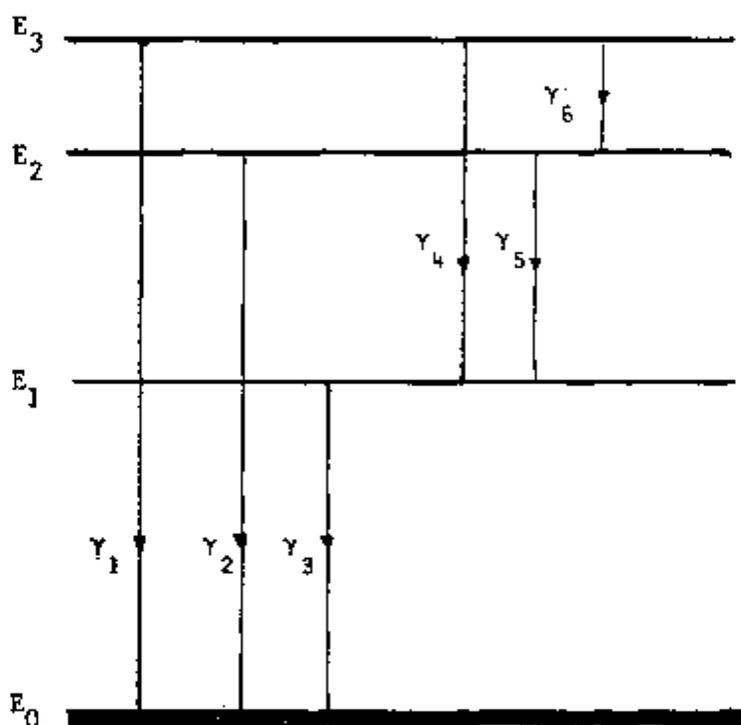
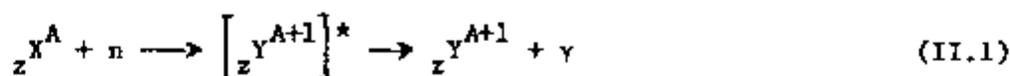


FIG. 1 - Representação esquemática de alguns níveis de energia de um núcleo no estado excitado e seu decaimento para o estado fundamental  $E_0$ , liberando energia pela emissão de raios gama. A energia do raio gama é igual à diferença, em energia, entre os níveis:  $E_\gamma = E_i - E_f$

A reação de captura radioativa de nêutrons térmicos é representada, de um modo geral, pela seguinte equação:



onde,  ${}_z X^A$  é o núcleo alvo,  $[{}_z Y^{A+1}]^*$  é o núcleo composto formado num estado excitado e  ${}_z Y^{A+1}$  é o núcleo produto da reação, que é um isótopo do núcleo alvo. Tal isótopo tanto pode ser estável quanto radioativo, decaindo por emissão beta ou gama com uma meia-vida característica.

Os raios gama emitidos nesta reação recebem o nome de raios gama prontos de captura radioativa de nêutrons, porque sua emissão ocorre dentro de um intervalo de tempo de cerca de  $10^{-14}$  segundos após a captura do nêutron pelo núcleo alvo.

O balanço de energia de uma reação de captura radioativa de nêutrons térmicos, considerando a velocidade da luz igual a 1, é dado pela equação:

$$M_A + M_n + E_n = M_{A+1} + E_0 \quad (\text{II.2})$$

onde

- $M_A$  = massa do núcleo alvo
- $M_n$  = massa do nêutron incidente
- $M_{A+1}$  = massa do núcleo produto no estado fundamental
- $E_n$  = energia cinética do nêutron incidente
- $E_0$  = energia envolvida na reação, ou seja, é a energia total de excitação do núcleo produto

O valor  $Q$  da reação é, então, dado por

$$Q = E_0 - E_n \quad (\text{II.3})$$

Como o nêutron incidente é um nêutron térmico, a sua energia é muito baixa ( $E_n \sim 0,025$  eV) e, portanto pode ser desprezada em comparação com  $E_0$ . Assim, o valor  $Q$  da reação será simplesmente dado por  $E_0$ , que é a soma de todas as energias dos raios gama emitidos pelo núcleo produto durante a sua desexcitação e é, essencialmente, a energia de ligação do nêutron no núcleo composto, cujos valores si tuam-se numa faixa de 2 a 12 MeV aproximadamente<sup>20</sup>.

A base do método de análise dos raios gama prontos de captura radioativa é a reação de captura de nêutrons térmicos, pois os espectros de energia dos raios gama prontos possuem picos com ener gia e intensidade característicos para cada elemento químico. Tal fa to permite uma determinação qualitativa (pela correspondência entre a energia do raio gama pronto e o nuclídeo emissor) e quantitativa (pela intensidade das linhas do espectro) dos elementos presentes na amostra a ser analisada.

O grau de sensibilidade com que um determinado elemento pode ser observado pela técnica de análise dos raios gama prontos de captura radioativa, depende basicamente da capacidade com que o núcleo deste elemento consegue capturar os nêutrons térmicos que incidem sobre ele. O parâmetro que fornece uma medida quantitativa desta capacidade é a secção de choque de captura de nêutrons,  $\sigma$ . O produto desta secção de choque pelo número de núcleos alvo do elemento pre sentes na amostra e pelo fluxo de nêutrons térmicos  $\phi$  (nêutrons/cm<sup>2</sup>.s) que incide sobre a amostra, fornece o número de nêutrons capturados por unidade de tempo

$$\frac{dN}{dt} = N\sigma\phi \quad (11.4)$$

Considerando ainda que o número  $N$  de núcleos alvo do elemento presentes na amostra pode ser dado por

$$N = \frac{mN_0}{M} \quad (\text{II.5})$$

onde

$m$  = massa do elemento presente na amostra

$N_0$  = número de Avogadro

$M$  = peso atômico do elemento

podemos então, escrever o número de nêutrons capturados por unidade de tempo como

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi \quad (\text{II.6})$$

Cada captura de nêutrons dá origem à emissão de uma cascata de raios gama prontos de diferentes energias e, como cada um destes raios gama possui uma certa probabilidade de ser emitido, o número de raios gama de uma dada energia emitidos por um elemento presente na amostra, por unidade de tempo é dado por

$$\frac{dN}{dt} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi I_\gamma \quad (\text{II.7})$$

onde  $I_\gamma$  é a probabilidade de emissão de raios gama prontos de uma dada energia e é expressa pelo número de raios gama emitidos por cem nêutrons capturados.

Na realidade, os raios gama prontos de captura radioativa são emitidos por um determinado isótopo do elemento presente na amostra

tra. Portanto, devemos levar em consideração a percentagem com a qual este isótopo está presente no elemento, a fração isotópica  $f$ . Com isso, o número de raios gama prontos de uma dada energia emitidos por um isótopo do elemento presente na amostra, por unidade de tempo, é dado por

$$\frac{dN}{dt} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi f I_{\gamma} \quad (11.8)$$

onde  $M$ , agora, é o peso atômico do isótopo do elemento.

Portanto, considerando  $N_0$ ,  $\phi$  e a massa  $m$  iguais para todos os elementos, podemos fazer uma avaliação quantitativa da sensibilidade com que um certo isótopo de um dado elemento pode ser observado pelos raios gama prontos de uma certa energia por ele emitidos. Esta sensibilidade definida por

$$S = \frac{\sigma}{M} I_{\gamma} f \quad (11.9)$$

é uma sensibilidade relativa.

O parâmetro principal que determina o valor da sensibilidade de um certo elemento a ser observado é a sua secção de choque de captura, pois é o parâmetro que, entre os outros, possui uma faixa de variação muito grande (esta variação vai desde  $1,8 \times 10^{-4}$  barns para o  $^{16}\text{O}$  até  $2,5 \times 10^5$  barns para o  $^{157}\text{Gd}$ ). Esta forte dependência da sensibilidade com a secção de choque de captura pode ser observada nos valores tabelados da sensibilidade relativa<sup>21,22</sup>. No entanto, tais valores não são de muita utilidade em amostras compostas de vá

rios elementos, pois a sensibilidade não depende somente dos parâmetros da equação (II.9), mas também das condições experimentais e da natureza complexa da amostra a ser analisada, e isto porque alguns elementos presentes na amostra podem "mascarar" outros. A grande vantagem da aplicação desta técnica para a determinação de nitrogênio em grãos é que a linha de energia mais alta do nitrogênio não pode ser "mascarada" por nenhum outro elemento.

Como os raios gama prontos de captura radioativa são emitidos durante um intervalo de tempo muito curto após a captura do nêutron pelo núcleo, a sua detecção deve ser feita simultaneamente à irradiação da amostra pelo fluxo de nêutrons. Portanto, os dados sobre a emissão dos raios gama prontos pela amostra são coletados durante o bombardeamento de nêutrons, o que constitui uma das grandes vantagens deste método de análise, além de, em comparação com os métodos químicos clássicos, não haver a necessidade da separação prévia das impurezas e da matriz. Estes dois fatos eliminam fontes de erros decorrentes dos outros métodos tradicionais de análise. Por exemplo, se a separação química da matriz aumenta a concentração das impurezas facilitando a sua detecção, pode introduzir erros devidos aos reagentes químicos utilizados, bem como erros provenientes da aparelhagem de laboratório. Outra fonte de erros é o tempo de espera entre a irradiação da amostra e as medidas da atividade nela induzida, que é necessário nos métodos de análise por ativação. Portanto, o método de raios gama prontos de captura radioativa é um método direto de análise que elimina estas fontes de erro.

A potencialidade de aplicação do método é, portanto, muito grande, podendo ser utilizado para atender aos interesses de diversas áreas<sup>23</sup>.



- 1- é um método direto de análise, não necessitando de preparação química da amostra e podendo ser totalmente automatizado.
- 2- o grande poder de penetração dos nêutrons incidentes ( a matéria vegetal é composta basicamente de carbono e oxigênio, que possuem uma secção de choque de absorção de nêutrons muito baixa) e o grande alcance dos raios gama prontos emitidos, concedem ao método pouca limitação quanto ao tamanho das amostras a serem analisadas.
- 3- permite a análise simultânea de outros elementos presentes na amostra.
- 4- permite a utilização de uma fonte isotrópica de nêutrons, com um custo muito menor que um reator nuclear e que pode ser instalada em qualquer local com o mínimo de cuidados necessários.

TABELA I - VALORES DA SECCÃO DE CHOQUE, FRACÃO ISOTÓPICA (PARA O  $^{14}\text{N}$ ) E SENSIBILIDADE PARA A LINHA MAIS INTENSA DO  $^{15}\text{N}$

| SECCÃO DE CHOQUE <sup>24</sup><br>$\sigma$ (barns) | FRACÃO ISOTÓPICA <sup>25</sup><br>f (%) | SENSIBILIDADE<br>$S = I_Y \sigma f / M$ |
|--|---|---|
| 0,0772   | 99,63                                   | $7,58 \times 10^{-2}$                   |

TABELA II - ENERGIA E INTENSIDADE DAS LINHAS DO  $^{15}\text{N}$  NA REGIÃO DE ALTAS ENERGIAS<sup>26</sup>

| ENERGIA (keV) | INTENSIDADE ( $\gamma$ 's/100 capturas) |
|---------------|---|
| 10829,10      | 13,8                                    |
| 9148,61       | 1,7                                     |
| 9047,00       | 0,3                                     |
| 8570,00       | 0,2                                     |
| 8310,00       | 3,6                                     |
| 7299,18       | 9,2                                     |

## CAPÍTULO III

### SISTEMA EXPERIMENTAL

#### III - 1 Arranjo experimental

A fonte de nêutrons mais comumente utilizada no método de análise dos raios gama prontos de captura radioativa é um reator nuclear.

Existem dois modos pelos quais uma amostra a ser analisada por este método pode ser irradiada num reator nuclear:

- a amostra é colocada próxima ao caroço do reator, através de um canal tangencial de irradiação, numa região onde o fluxo de nêutrons é mais alto.
- a amostra é irradiada por um feixe colimado de nêutrons extraído do reator por um canal radial.

O primeiro caso é um arranjo experimental com geometria de alvo interno, enquanto que o segundo é um arranjo experimental com geometria de alvo externo.

Numa comparação entre as duas geometrias<sup>21,27</sup> podemos destacar que, num arranjo com geometria de alvo externo, o detector po

de ser colocado próximo à amostra (aumentando o número de raios gama prontos emitidos pela amostra que conseguem atingir o detector), as trocas de alvo são fáceis e podem ser efetuadas com o reator em operação sem a necessidade de mecanismos mais complexos e não há grandes restrições quanto à natureza e às dimensões da amostra a ser irradiada. Contudo, no arranjo com geometria de alvo interno, o fluxo de nêutrons é, aproximadamente,  $10^6$  vezes maior, permitindo a detecção de elementos com baixa seção de choque.

Além disto, o fato da captura de nêutrons ocorrer dentro do reator faz com que, neste tipo de arranjo, o sinal proveniente da amostra aumente bastante em relação ao sinal proveniente da radiação de fundo, aumentando a probabilidade de detecção dos elementos presentes na amostra.

O arranjo experimental utilizado neste trabalho é um arranjo com geometria de alvo interno, montado no canal tangencial de irradiação do reator IEA-R1, descrito em detalhes por Pecequillo<sup>21,28</sup>.

A figura 2 mostra as características principais do arranjo experimental. Todo o canal é revestido, em sua parte interna, com um tubo de alumínio que permite fazer vácuo ou introduzir algum tipo de gás dentro do canal.

O canal tangencial possui um comprimento total de 619,7 cm. Numa de suas saídas está montado o sistema de detecção. Neste lado do canal tangencial, existe um colimador com uma extensão de 250 cm formado por vários cilindros de chumbo com um furo central cônico, justapostos, com a abertura menor (com um diâmetro de 3 cm) voltada para a frente do detector. O formato e a disposição destes cilindros

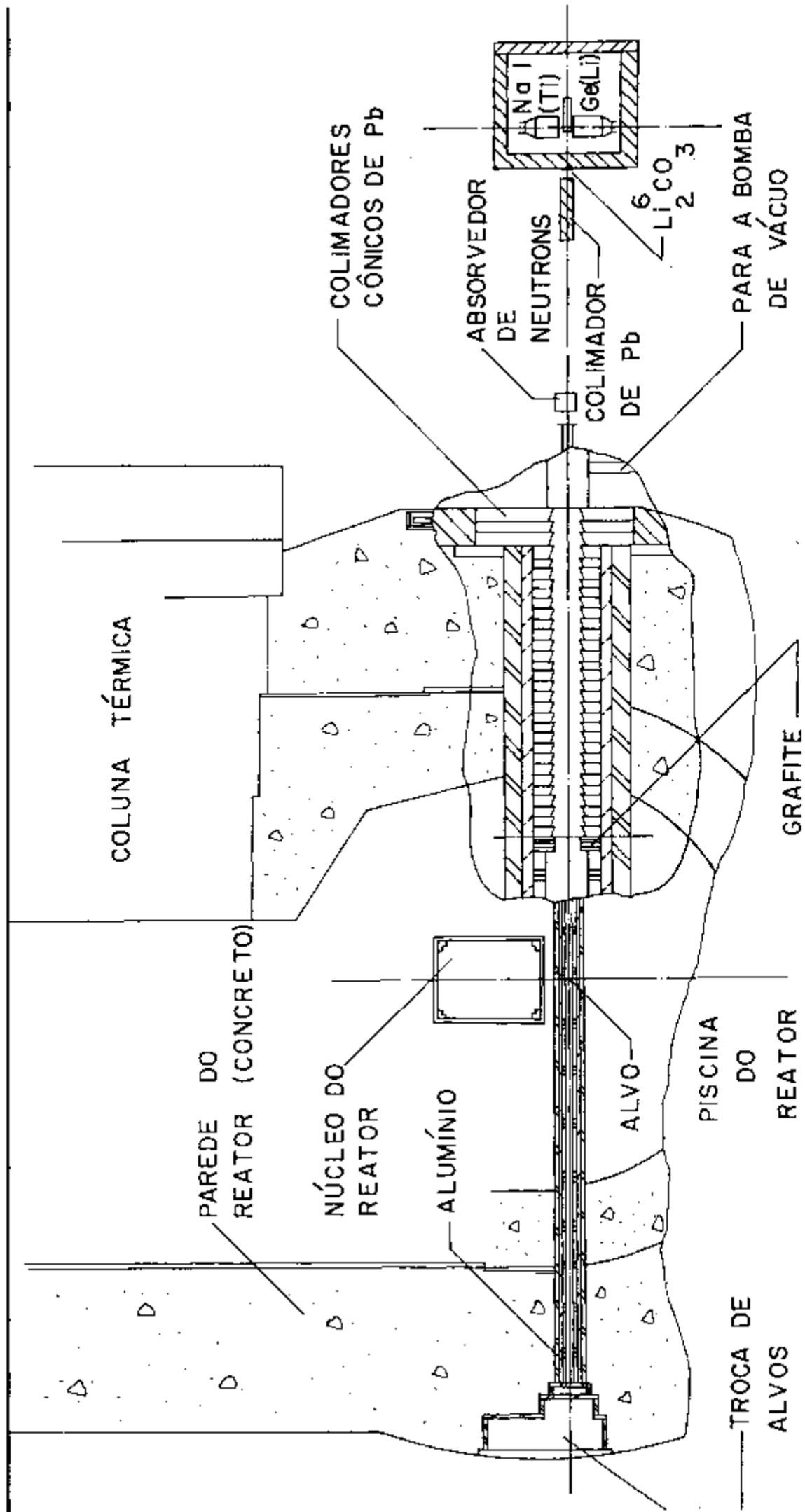


Fig.2 - Arranjo experimental

têm o objetivo de diminuir a radiação de fundo proveniente do próprio colimador.

Externamente à parede do reator, junto ao detector, existe um colimador final para o feixe gama, constituído de um cilindro de chumbo com um furo central de 4 mm de diâmetro. O comprimento deste colimador é de 50 cm e ele está colocado a 34 cm do detector (este colimador pode ser facilmente modificado, conforme as necessidades de colimação).

O tubo de alumínio livre de colimação possui um revestimento interno de grafite nuclearmente pura, com o objetivo de diminuir a radiação de fundo proveniente do alumínio.

O sistema de colimação determina, na posição do alvo, um círculo de 7,58 cm de diâmetro, fazendo, também, com que o detector só "veja" o revestimento interno de grafite a uma distância de 168,15 cm da posição do alvo, portanto, numa região onde o fluxo de nêutrons é muito baixo, provocando pouca contribuição para a radiação de fundo. O ângulo sólido determinado pelo sistema de colimação é de  $1,03 \times 10^{-7}$  sr.

Para eliminar os raios gama prontos de captura do nitrogênio presente no ar é feito vácuo no interior do canal tangencial com o auxílio de uma bomba mecânica rotativa.

Foi realizado um levantamento do fluxo de nêutrons térmicos ao longo do comprimento (66 cm) da face do caroço do reator voltada para o canal tangencial, a fim de determinar a região de fluxo térmico mais alto. O levantamento mostra que esta região situa-se na posição central ao longo do comprimento analisado e o valor do flu

no é da ordem de  $5 \times 10^{11}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>.s .

Na saída do colimador interno foi colocado um filtro de polipropileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), com uma espessura de 25,4 cm com a finalidade de eliminar os nêutrons rápidos existentes no feixe gama que chega ao detector. Para eliminar os nêutrons térmicos espalhados pela amostra e que também chegam ao detector pelo feixe gama, existe um filtro de carbonato de lítio, enriquecido com <sup>6</sup>Li a 95%, colocado na frente do detector. Este filtro consiste de uma espessura de 0,64 cm de carbonato de lítio (<sup>6</sup>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) colocada entre duas placas de lucite (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>). Este filtro consegue barrar quase 100% dos nêutrons térmicos presentes no feixe gama.

### III - 2 Suporte de alvos

A amostra a ser analisada é colocada dentro de um recipiente cilíndrico preso a uma base circular, fechado com uma tampa circular, rosqueada a esta base, para a vedação do alvo. Este suporte de alvos, mostrado na figura 3, é confeccionado inteiramente de grafite nuclearmente pura, pois o carbono possui uma secção de choque de absorção de nêutrons térmicos muito baixa ( $\sigma_a = 3,4$  mb)

Para que o alvo seja posicionado sempre da mesma maneira, o suporte de alvos é fixado a um tubo de grafite nuclearmente pura com 13 cm de comprimento, 7,4 cm de diâmetro externo e 6,2 cm de diâmetro interno<sup>21</sup>.

O alvo é colocado sempre na mesma posição de maior fluxo de nêutrons térmicos, por meio de uma haste de alumínio removível que se acopla ao tubo de grafite no lado oposto àquele em que o su-

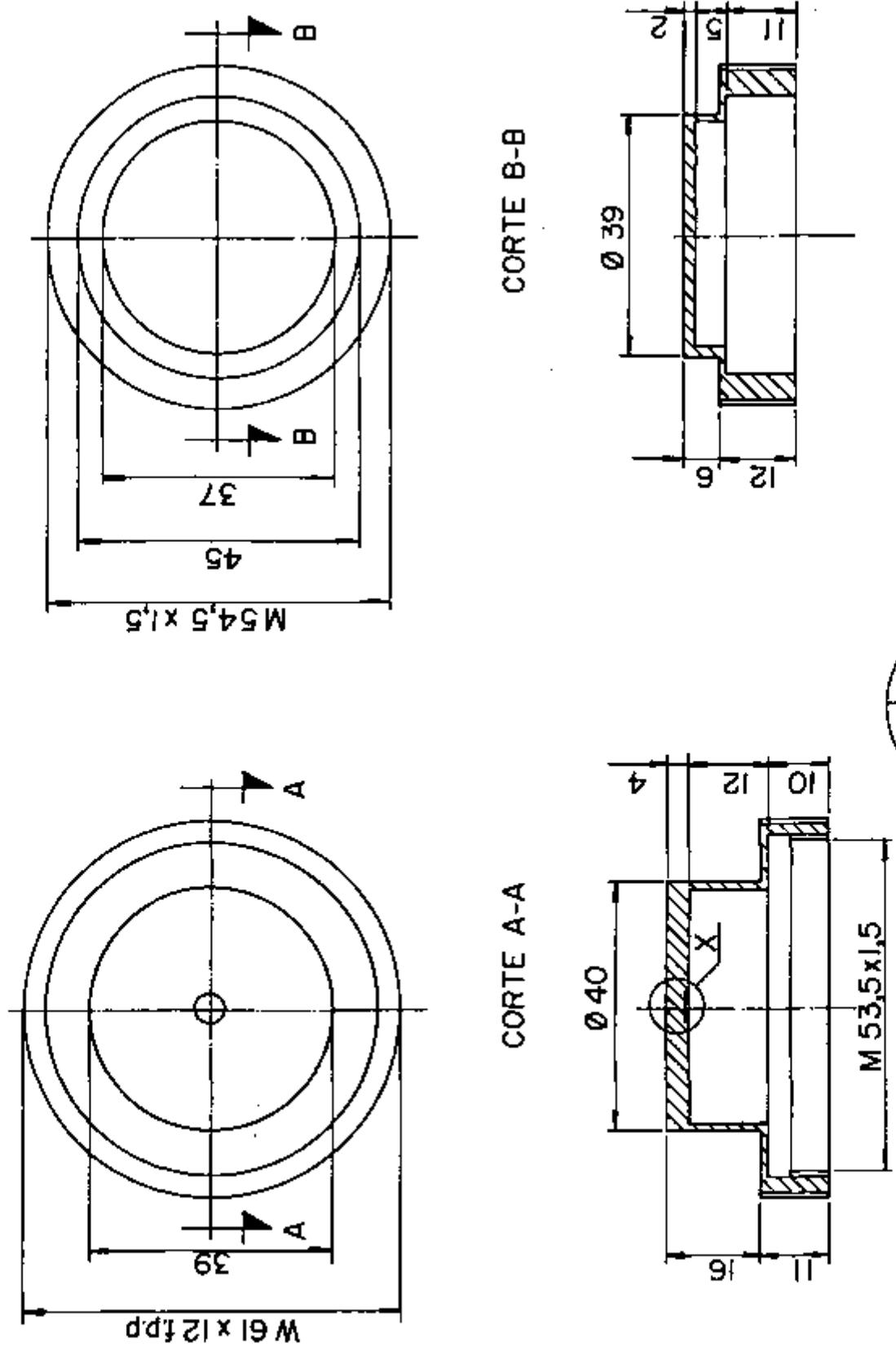


Fig. 3 - Suporte de alvos  
(medidas em mm)

porte de alvos é fixado. A mesma haste serve para retirar o alvo de dentro do canal.

A troca de alvos é feita através da abertura do canal tangencial oposta àquela em que se encontra o sistema de detecção, quando o reator não está em operação (figura 2).

Como as amostras medidas são constituídas por grandes quantidades de elementos que possuem seção de choque de absorção de nêutrons térmicos muito baixa e são de baixo número atômico (oxigênio, carbono e, em menor quantidade, hidrogênio), os efeitos da atenuação do fluxo de nêutrons e da auto-absorção dos raios gama prontos emitidos pela amostra, são desprezados. Portanto, não há muita limitação quanto às dimensões do alvo, somente o seu diâmetro possui uma limitação devido ao sistema de colimação, que é de no máximo 7,58 cm.

Dentro destas condições as dimensões do alvo (figura 3) são:

diâmetro: 4 cm

espessura máxima: 1,3 cm

Como também pode ser visto na figura 3, podemos variar a espessura do alvo desde 0,7 cm até 1,3 cm, conforme a quantidade de massa da amostra a ser colocada.

No fundo do recipiente cilíndrico que abriga a amostra, existe, no centro, uma cavidade circular de 0,5 cm de diâmetro que permite fixar o padrão de níquel (capítulo IV-1).

### III - 3 Espectrômetro de pares

O sistema de detecção dos raios gama prontos de captura é um espectrômetro de pares<sup>28</sup> que consiste de um detector coaxial de Ge(Li) com um volume ativo de  $42,5 \text{ cm}^3$  que é colocado numa abertura cilíndrica de um compartimento que contém dois cristais de NaI(Tl) de 6" x 6", separados opticamente, circundando o cristal de Ge(Li) como mostra a figura 4.

O espectrômetro de pares baseia-se num processo de interação da radiação gama com a matéria chamado produção de pares. Neste processo, um raio gama com energia superior a 1022 keV (o dobro da energia de repouso do elétron) interage com a matéria criando um par elétron-pósitron. O pósitron criado (no caso, dentro do cristal de Ge(Li)), ao encontrar um elétron do material, sofre um processo de aniquilação no qual as duas partículas são aniquiladas dando origem, na maior parte das vezes, a dois raios gama com energias iguais a 511 keV. Estes dois raios gama de aniquilação são emitidos em direções opostas ( $180^\circ$ ) devido à conservação do momento linear (sendo detectados pelos cristais de NaI(Tl) colocados ao redor do cristal de Ge(Li), como mostra a figura 4). É feita, então, uma coincidência em tempo dos sinais provenientes dos 3 detectores.

As vantagens de um sistema de pares sobre um sistema composto somente de um cristal de Ge(Li) são: Um espectro de pares possui apenas os picos de segundo escape, enquanto que num espectro direto aparecem os picos de primeiro escape, segundo escape e de absorção total. Estes três picos são provenientes dos raios gama de uma mesma energia emitidos pela amostra, a diferença é que no pico de

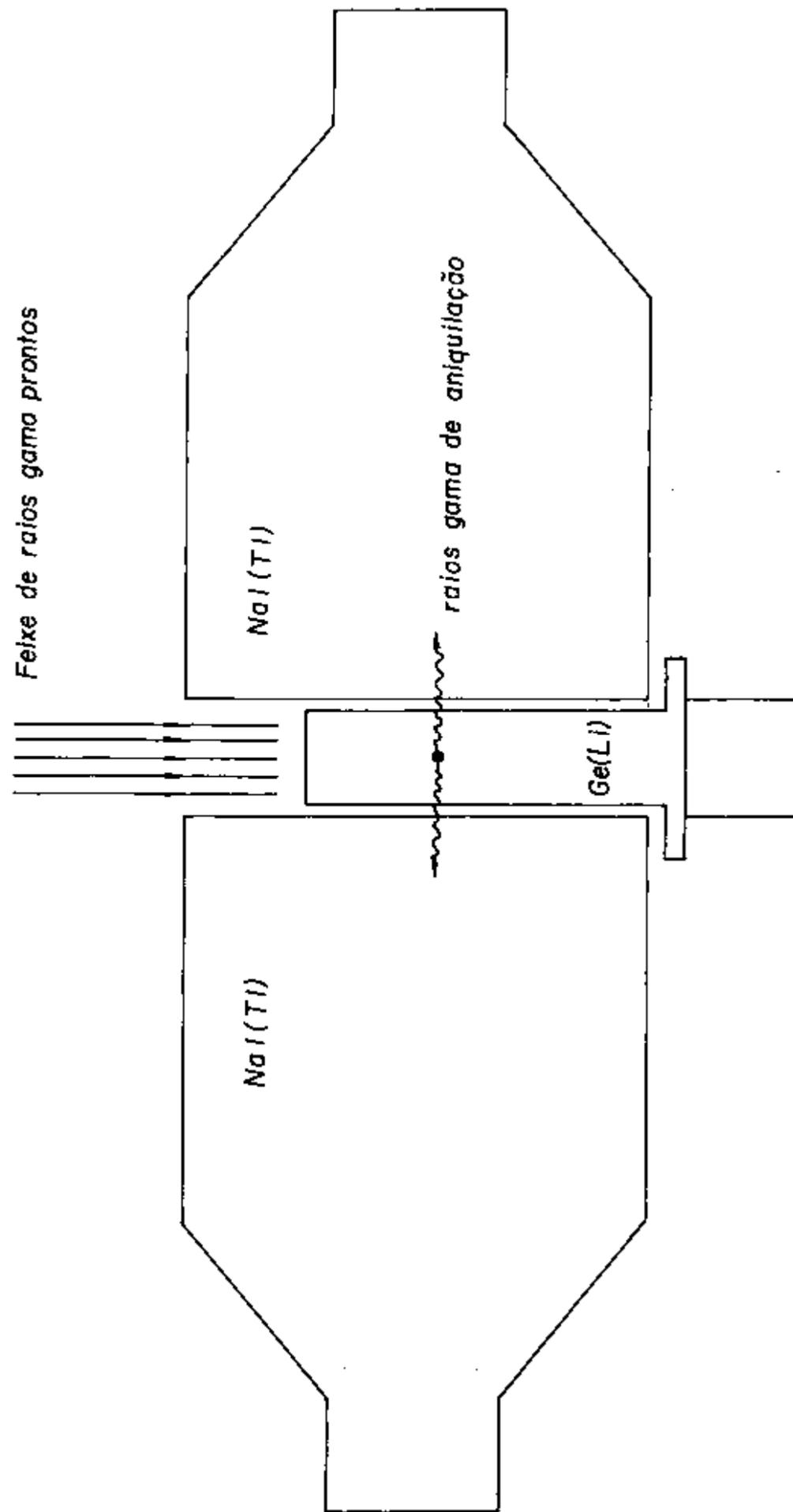


Fig. 4 - Sistema de detectores do espectrômetro de pares

absorção total, toda a energia do raio gama é detectada, enquanto que no pico de primeiro escape é detectada a energia do raio gama menos 511 keV, que corresponde ao escape de um dos raios gama de aniquilação, e no pico de segundo escape é detectada a energia do raio gama menos 1022 keV, que corresponde ao escape dos dois raios gama de aniquilação.

Portanto, num espectro direto, um pico de uma dada energia pode ser "mascarado" por um dos picos de primeiro ou segundo escape dos raios gama de outra energia, o que dificulta a análise, enquanto que um espectro de pares é mais "limpo", evitando tais problemas.

Outra vantagem do espectro de pares é que a radiação de fundo neste tipo de espectro é bem mais baixa que aquela que aparece num espectro direto. Portanto, num espectro de pares a razão entre o sinal do pico e o sinal da radiação de fundo é maior do que num espectro direto, como mostra a figura 5. Este fato compensa o tempo maior necessário para a medida, pois permite analisar quantidades menores, já que aumenta o limite de detecção.

O sistema de colimação está envolvido por uma blindagem de chumbo com 10 cm de espessura, havendo somente um furo de 2 cm de diâmetro, na frente do detector de Ge(Li), para a passagem do feixe gama. O acesso ao interior da blindagem é possível por uma porta de correr, também com uma espessura de 10 cm de chumbo.

A eletrônica associada, mostrada na figura 6, consiste basicamente de 3 amplificadores lineares, cujos sinais rápidos de saída "engatilham" 3 analisadores monocanais de tempo que alimentam uma unidade de coincidência rápida. Esta unidade de coincidência opera com uma resolução em tempo de  $2\tau = 100$  ns. Os eventos de coincidência

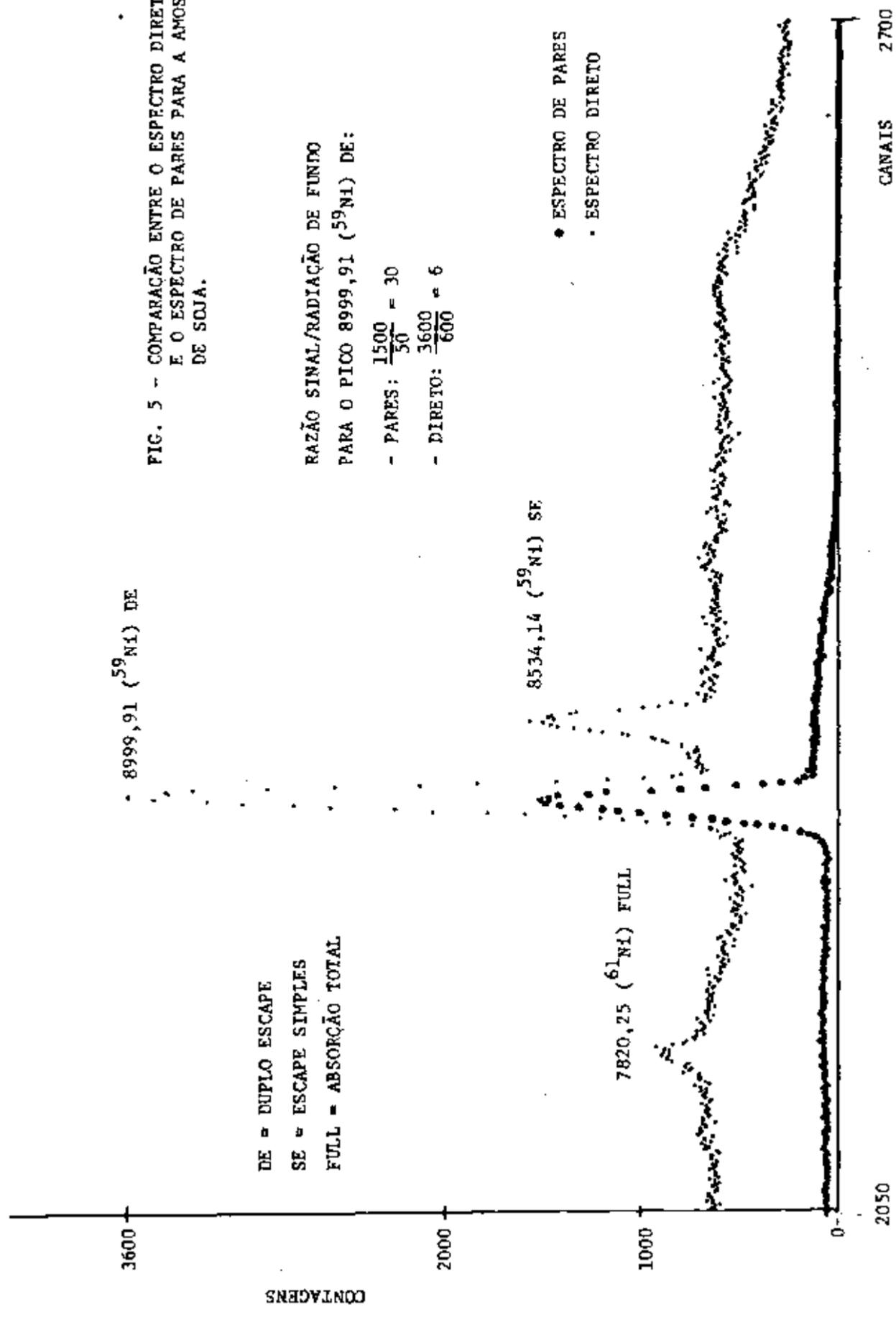
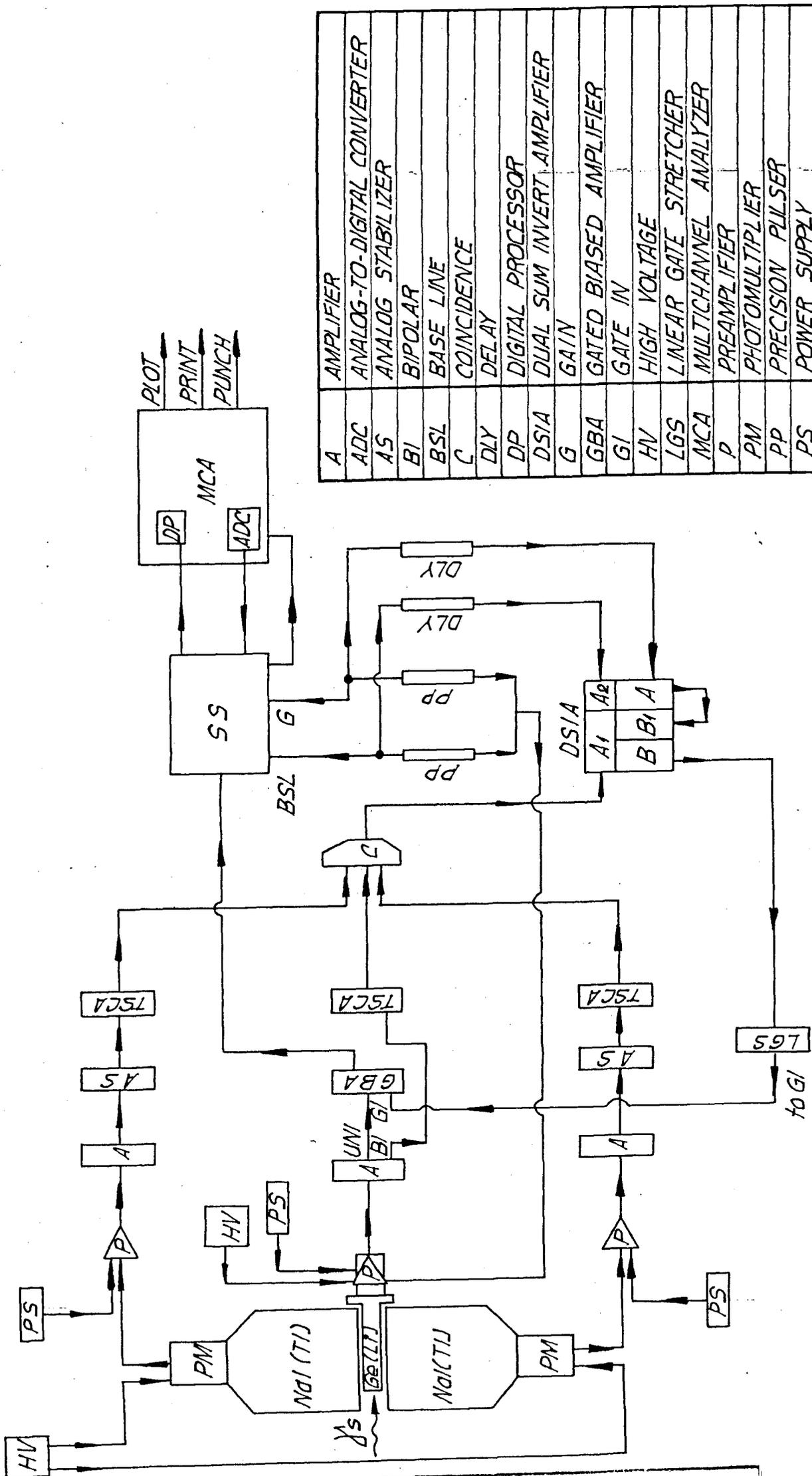


FIG. 5 - COMPARAÇÃO ENTRE O ESPECTRO DIRETO E O ESPECTRO DE PARES PARA A AMOSTRA 4 DE SOJA.



|      |                                |
|------|--------------------------------|
| A    | AMPLIFIER                      |
| ADC  | ANALOG-TO-DIGITAL CONVERTER    |
| AS   | ANALOG STABILIZER              |
| BI   | BIPOLAR                        |
| BSL  | BASE LINE                      |
| C    | COINCIDENCE                    |
| DLY  | DELAY                          |
| DP   | DIGITAL PROCESSOR              |
| DSIA | DUAL SUM INVERT AMPLIFIER      |
| G    | GAIN                           |
| GBA  | GATED BIASED AMPLIFIER         |
| GI   | GATE IN                        |
| HV   | HIGH VOLTAGE                   |
| LGS  | LINEAR GATE STRETCHER          |
| MCA  | MULTICHANNEL ANALYZER          |
| P    | PREAMPLIFIER                   |
| PM   | PHOTOMULTIPLIER                |
| PP   | PRECISION PULSER               |
| PS   | POWER SUPPLY                   |
| SS   | SPECTRUM STABILIZER (DIGITAL)  |
| TSCA | TIMING SINGLE CHANNEL ANALYZER |
| UNI  | UNIPOLAR                       |

Fig.6 - Eletrônica associada ao espectrômetro de pares

cia geram um pulso com porta de entrada (gated pulse) para um amplificador com linha de base (gated biased amplifier), permitindo que seja processado o sinal linear de saída unipolar do amplificador do Ge(Li). A seleção da radiação de aniquilação de 511 keV (proveniente dos eventos de produção de pares no cristal de Ge(Li)) nos cintiladores é feita por meio de um ajuste correto dos níveis de discriminação.

As variações de ganho do amplificador e das fotomultiplicadoras são corrigidas por um estabilizador analógico Canberra modelo 1520. O sinal vindo do Ge(Li) e de seu amplificador é estabilizado no nível ADC por um estabilizador digital Hewlett-Packard modelo 5586A, de tal forma que a resolução é mantida constante por longos períodos de tempo.

Os dados coletados são, finalmente, acumulados em um multicanal de 8192 canais Hewlett-Packard modelo 5050A. A resolução em energia do sistema de detecção é de 13 keV em 9 MeV.

## CAPÍTULO IV

ANÁLISE DOS RESULTADOS

## IV - 1 Método de análise

Como já foi mostrado no capítulo II, a taxa de emissão de raios gama prontos com uma certa energia provenientes dos eventos de captura radioativa de nêutrons térmicos por um núcleo de um isótopo de um dado elemento químico presente na amostra é

$$\frac{dN}{dt} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi f I_{\gamma} \quad (\text{IV.1})$$

No entanto, o feixe de raios gama prontos emitidos pelo alvo, em condições de atingir o sistema de detecção, é limitado pelos colimadores. O parâmetro que determina esta limitação é o ângulo sólido  $\Omega$ , formado entre o alvo e o detector

$$\frac{dN}{dt} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi f I_{\gamma} \Omega \quad (\text{IV.2})$$

O feixe de raios gama prontos que alcança o detector é, ainda, atenuado pelos vários absorvedores presentes no seu caminho, entre o alvo e o detector (parede de grafite do suporte de alvos, filtro de polipropileno, carbonato de lítio, ar, etc.). Para um raio gama de uma dada energia, o parâmetro que leva em conta esta atenuação é a transmissão  $T_{\gamma}$ . Portanto, o número de raios gama prontos com esta energia que chegam ao detector é

$$\frac{dN}{dt} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi f I_{\gamma} \Omega T_{\gamma} \quad (\text{IV.3})$$

Porém, nem todos os raios gama que chegam ao detector são detectados e contados pelo sistema de detecção. Para uma dada energia o sistema de detecção possui uma eficiência  $\epsilon_{\gamma}$ , segundo a qual os raios gama prontos com esta energia que chegam ao detector são detectados e registrados pelo sistema. Portanto, a taxa com que os raios gama prontos são registrados pelo sistema é

$$\frac{dN}{dt} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi f I_{\gamma} \Omega T_{\gamma} \epsilon_{\gamma} \quad (\text{IV.4})$$

Depois de um certo tempo  $t$  de contagem, os raios gama prontos de uma dada energia contados e registrados pelo sistema de detecção, formam um pico no espectro de energia dos raios gama prontos emitidos pelo alvo. Portanto, a área sob este pico é igual ao número total de raios gama desta energia que foram registrados pelo sistema durante o tempo de contagem  $t$ :

$$\text{ÁREA} = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi f I_{\gamma} \Omega T_{\gamma} \epsilon_{\gamma} t \quad (\text{IV.5})$$

Esta expressão permite relacionar diretamente a massa de um elemento presente na amostra com a área de um dos picos de energia produzido pelos raios gama prontos emitidos por este elemento.

O que obtemos como resultado de nossas medidas é a área sob o pico. Portanto, para a determinação da massa do elemento é necessário conhecer com a máxima precisão possível todos os demais parâmetros da equação (IV.5) que relacionam a área sob o pico com a massa do elemento.

Destes parâmetros, o número de Avogadro  $N_0$  é uma constante muito bem conhecida; o peso atômico  $M$ , a seção de choque  $\sigma$  e a fração isotópica  $f$  têm valores muito bem determinados e facilmente encontrados em diversas tabelas. Os valores para as intensidades das linhas  $I_\gamma$  foram determinados por diversos laboratórios e são encontrados na literatura especializada. O ângulo sólido  $\Omega$  e a transmissão  $T_\gamma$  são facilmente calculados. O tempo de contagem  $t$  é imediatamente estabelecido após cada medida e a eficiência do sistema de detecção pode ser determinada com boa precisão. Porém, o valor do fluxo de nêutrons  $\phi$  na região do alvo varia muito durante a operação do reator para o tempo em que a amostra é medida. Isto faz com que a determinação de valores para o fluxo de nêutrons seja de difícil obtenção e, mesmo assim, seriam valores médios acompanhados de grande imprecisão.

Para contornar este problema da determinação do fluxo de nêutrons, usamos um elemento padrão de massa conhecida que é irradiado junto com a amostra. Assim, os raios gama prontos, com uma dada energia, emitidos pelo padrão, formam um novo pico de energia no espectro do alvo (agora composto pela amostra e pelo padrão), cuja área também é dada pela equação (IV.5). Portanto, como a amostra e o pa

drão são bombardeados pelo mesmo fluxo de nêutrons em cada instante da irradiação, uma razão entre a área do pico da amostra e a área do pico do padrão é uma quantidade independente do fluxo de nêutrons do reator, uma vez que este parâmetro aparece explicitamente na expressão de cada área.

Neste trabalho escolhemos como padrão o níquel metálico, pois ele atende plenamente a todas as exigências necessárias:

- é um elemento ausente na matéria vegetal e, portanto, livre de interferências.
- possui uma secção de choque de captura radioativa razoável para o isótopo mais abundante (tabela III).
- possui uma linha de energia muito alta com intensidade elevada (tabela IV), sendo que nenhum dos elementos presentes na amostra emite raios gama com esta energia.

Esta linha de alta energia do espectro do níquel é compatível com a energia da linha usada para a determinação quantitativa do nitrogênio, pois ambas estão na região de altas energias. Outra vantagem adicional do níquel é o fato dele ser um metal, o que facilita a escolha da geometria do padrão, no caso, uma pastilha cilíndrica.

TABELA III - VALORES DA SECCÃO DE CHOQUE E FRAÇÃO ISOTÓPICA PARA OS ISÓTOPOS MAIS ABUNDANTES DO NÍQUEL(29)

| ISÓTOPO          | SECCÃO DE CHOQUE (barns) | FRAÇÃO ISOTÓPICA (%) |
|------------------|--------------------------|----------------------|
| $^{58}\text{Ni}$ | 4,6                      | 67,88                |
| $^{60}\text{Ni}$ | 2,8                      | 26,23                |
| $^{62}\text{Ni}$ | 14,2                     | 3,66                 |

TABELA IV - ENERGIA, INTENSIDADE E SENSIBILIDADE DAS LINHAS MAIS INTENSAS DOS ISÓTOPOS  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$  e  $^{63}\text{Ni}$

| ISÓTOPO          | ENERGIA <sup>29</sup><br>(keV) | INTENSIDADE <sup>29</sup><br>( $\gamma$ 's/100 capturas) | SENSIBILIDADE<br>$S = I_{\gamma}\sigma f/M$ |
|------------------|--------------------------------|--|---|
| $^{59}\text{Ni}$ | 8999,91                        | 52,7   | 2,8403                                      |
|                  | 8534,14                        | 25,6   | 1,3797                                      |
| $^{61}\text{Ni}$ | 7820,25                        | 54,8   | 0,6716                                      |
|                  | 7537,29                        | 32,0   | 0,3922                                      |
| $^{63}\text{Ni}$ | 6838,16                        | 85,9   | 0,7209                                      |

A razão entre a área do pico do nitrogênio e a área do pico do níquel é independente, além do fluxo de nêutrons, de outros parâmetros da equação (IV.5) que possuem o mesmo valor na expressão da área do pico do nitrogênio e na expressão da área do pico do níquel,  $N_0$ ,  $\Omega$  e  $t$ :

$$\frac{\text{ÁREA (N)}}{\text{ÁREA (Ni)}} = \frac{m(N)M(\text{Ni})\sigma(N)I_{\gamma}(N)f(N)T_{\gamma}(N)\epsilon_{\gamma}(N)}{m(\text{Ni})M(N)\sigma(\text{Ni})I_{\gamma}(\text{Ni})f(\text{Ni})T_{\gamma}(\text{Ni})\epsilon_{\gamma}(\text{Ni})} \quad (\text{IV.6})$$

A eficiência determinada neste trabalho é uma eficiência relativa  $\epsilon'_{\gamma}$  que, para o presente caso, não necessita levar em consideração a correção para a transmissão (secção IV.3 e apêndice). Assim, a expressão final usada para a determinação da massa de nitrogênio presente nos grãos é

$$\frac{\text{ÁREA (N)}}{\text{ÁREA (Ni)}} = \frac{m(N)M(\text{Ni})\sigma(N)I_{\gamma}(N)f(N)\epsilon'_{\gamma}(N)}{m(\text{Ni})M(N)\sigma(\text{Ni})I_{\gamma}(\text{Ni})f(\text{Ni})\epsilon'_{\gamma}(\text{Ni})} \quad (\text{IV.7})$$

ou,

$$\frac{\bar{A}REA(N)}{\bar{A}REA(N1)} = C \times \frac{m(N)}{m(N1)} \quad (IV.8)$$

onde C é uma constante adimensional, que denominaremos de constante de proporcionalidade C, entre a razão das áreas e a razão das massas, sendo definida pela expressão

$$C = \frac{M(N1)\sigma(N)I_{\gamma}(N)f(N)\epsilon_{\gamma}^1(N)}{M(N)\sigma(N1)I_{\gamma}(N1)f(N1)\epsilon_{\gamma}^1(N1)} \quad (IV.9)$$

#### IV - 2 Programas de computador para o cálculo das áreas

As áreas sob os picos, obtidas experimentalmente, são calculadas por um programa de computador.

Disponemos de três programas diferentes, cada um deles, capazes de calcular a área sob os picos do espectro. Tais programas estão em operação normal no Departamento de Processamento de Dados do IPEN-CNEN/SP e foram desenvolvidos especificamente para a análise de espectros de raios gama obtidos com detectores de Ge(Li), como é o nosso caso. Estes programas são : GAUSS V<sup>30</sup>, ANALYSIS<sup>31</sup> e SAMPO<sup>32</sup>.

O programa GAUSS V localiza os picos no espectro obtido, fornecendo a sua posição (centróide) e área. Para o cálculo da área, o programa ajusta aos dados obtidos, uma gaussiana simples e uma radiação de fundo linear com inclinação nula. No entanto, existe uma

opção na qual pode-se fornecer ao programa os parâmetros da função linear que representa a radiação de fundo. O programa pode, também, fornecer as energias das linhas e suas intensidades, desde que sejam conhecidas as curvas de não linearidade e da eficiência do sistema de detecção.

O programa ANALYSIS não localiza os picos, somente calcula a posição e a área dos picos de uma região do espectro a ele fornecida. Para a radiação de fundo, o programa ajusta uma função linear ou do segundo grau. Aos picos do espectro é ajustada uma gaussiana simples com funções exponenciais nos lados de baixa ou de alta energia, com o objetivo de levar em consideração distorções apresentadas pelos picos devido a processos de captura e recombinação de cargas no detector de Ge(Li), ou ajustes imperfeitos efetuados manualmente nos módulos eletrônicos.

O programa SAMPO localiza os picos no espectro e fornece, além da sua posição e área, a energia das linhas do espectro. A radiação de fundo é ajustada por uma função quadrática, enquanto que os picos são representados por gaussianas simples, com o lado de baixa energia substituído por uma função exponencial. Esta representação é baseada em parâmetros calculados a partir das linhas mais intensas do espectro, que são usadas como uma calibração interna. No entanto, o usuário deve fornecer ao programa a posição e a largura destas linhas mais intensas com grande precisão, pois a calibração interna é muito sensível a estes valores.

Utilizamos os três programas para os cálculos das áreas dos picos, com o objetivo de observar se algum deles pudesse se adaptar melhor ao tipo de espectros obtidos, fornecendo, sistematicamente, melhores ajustes para os picos.

#### IV - 3 Eficiência do sistema de detecção

A eficiência do sistema de detecção é definida como sendo a fração dos raios gama emitidos que chegam ao detector e são registrados pelo sistema de detecção.

Esta eficiência depende do tipo de detectores usados, da geometria na qual estes detectores estão arranjados e de toda a eletrônica associada ao sistema de detecção. A eficiência é uma função da energia dos raios gama que podem ser detectados pelo sistema.

A determinação da curva de eficiência em função da energia dos raios gama é feita experimentalmente, pela medida de um conjunto de raios gama prontos com energias e intensidades muito bem conhecidas.

Para a determinação da eficiência relativa do sistema de detecção foi usado um alvo composto constituído de melamina ( $C_3H_6N_6$ ), cloreto de sódio (NaCl) e cromo metálico, medido na região de altas energias (6,5 a 11 MeV) em que foram medidas as amostras de grãos. Estas substâncias foram escolhidas porque, nesta região de energias, o nitrogênio, o cloro e o cromo possuem uma grande quantidade de linhas com energias e intensidades muito bem determinadas. O espectro deste alvo composto foi obtido pelo mesmo sistema utilizado nas medidas de nitrogênio em grãos e nas mesmas condições de operação.

A eficiência relativa para uma dada energia com intensidade de  $I_Y$  de uma linha do espectro é obtida a partir da seguinte expressão (apêndice)

$$e'_Y = \frac{\text{ÁREA}}{I_Y} \quad (\text{IV.10})$$

A área dos picos do espectro foi calculada por cada um dos três programas disponíveis, sendo escolhida aquela com o melhor ajuste.

Para as intensidades e energias das transições gama foram considerados os valores de Bellmann<sup>26</sup> para o nitrogênio ( $^{15}\text{N}$ ) e de Kennett<sup>33</sup> para o cloro ( $^{36}\text{Cl}$ ), enquanto que para os isótopos do cromo ( $^{51,53,54}\text{Cr}$ ) os dados provêm dos Nuclear Data Sheets<sup>34,35,36</sup>.

Os pontos da curva do logaritmo da eficiência relativa em função do logaritmo da energia, obtidos experimentalmente, são ajustados por um programa de ajuste de polinômios APOLINE<sup>37</sup>, desenvolvido em linguagem FORTRAN IV para utilização no computador IBM/370 do Departamento de Processamento de Dados do IPEN-CNEN/SP. O ajuste é feito com base no método dos mínimos quadrados, por meio do qual obtém-se um sistema de equações lineares resolvido pelo método de Gauss-Jordan.

O desvio adotado para os valores da eficiência relativa é de  $\pm 3\%$ . Esta curva é mostrada na figura 7.

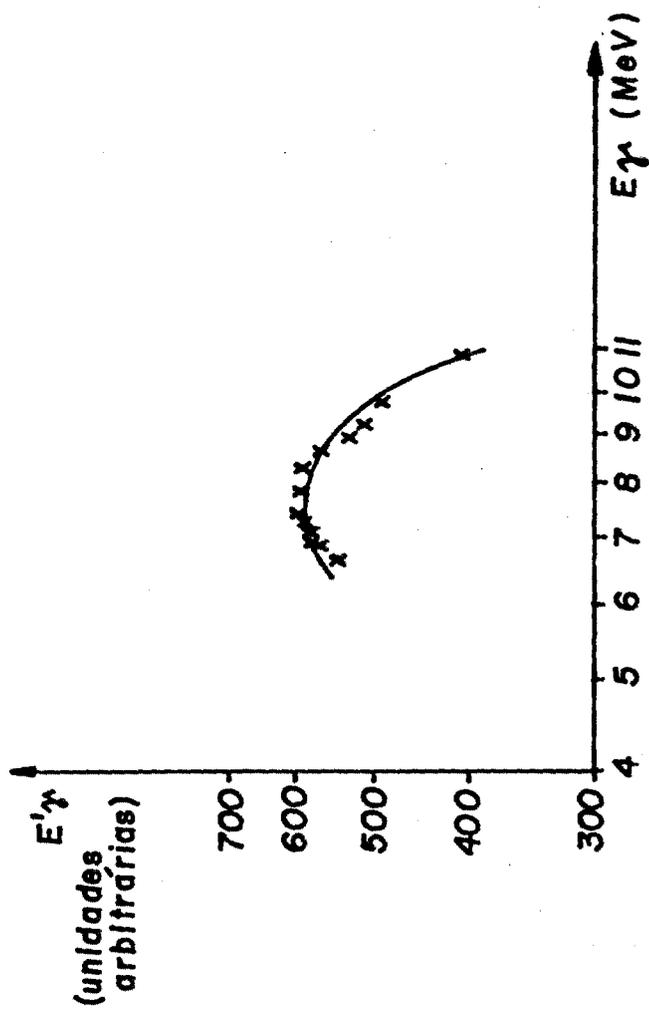


Fig. 7 - Curva de eficiência

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### V - 1 Amostras medidas

Os grãos escolhidos para serem analisados, quanto ao seu conteúdo de nitrogênio, pela técnica de análise dos raios gama prontos de captura radioativa são:

- soja
- feijão
- ervilha
- arroz

Este conjunto de grãos foi escolhido porque a quantidade de nitrogênio varia desde um valor baixo para o arroz<sup>1,39</sup>, cerca de 1%, até um valor mais alto para a soja<sup>40</sup>, cerca de 7%, passando por valores entre 3 a 4% para o feijão<sup>38</sup> e a ervilha<sup>38</sup>, como pode ser visto na tabela V. Esta distribuição de quantidades de nitrogênio permite uma melhor avaliação do desempenho da aplicação da técnica na medida da quantidade de nitrogênio em diferentes espécies de grãos.

Quanto à espécie, a soja, o feijão e a ervilha são grãos de legumes, enquanto que o arroz é um grão de cereal. Os legumes possuem uma quantidade maior de proteínas do que os cereais. Quanto à qualidade das proteínas, os grãos de legumes têm deficiência em alguns tipos de aminoácidos, enquanto que os grãos de cereais apresentam deficiência em outros tipos diferentes de aminoácidos. Assim, o arroz foi incluído por ser um tipo diferente de grão e por ser necessário para um balanço correto da qualidade das proteínas consumidas em uma dieta adequada: por exemplo, uma mistura de arroz e soja fornece todos os tipos de aminoácidos necessários para uma dieta adequada quanto à qualidade das proteínas consumidas<sup>2</sup>.

Outro aspecto que motivou a escolha deste particular conjunto de grãos para testar a aplicabilidade do método, é quanto à sua importância na dieta diária da população brasileira. O feijão e o arroz são, de longe, os grãos mais consumidos pela grande maioria da população em sua dieta diária. A ervilha também é um dos grãos de legumes que faz parte do cardápio usual do brasileiro. E a soja, embora não seja largamente consumida no Brasil, é um grão que, por possuir a maior quantidade de proteínas entre todos os grãos, apresenta uma potencialidade de consumo muito grande.

Os grãos utilizados nas amostras foram adquiridos no comércio que serve à população em geral, não possuindo, portanto, nenhum caráter seletivo em particular.

As amostras foram preparadas a partir de grãos inteiros, sendo que cada um dos grãos foi apenas triturado mecanicamente até ser reduzido a pequenas partículas que foram, então, acomodadas no suporte de alvos, junto com o padrão de níquel. A única razão para

esta trituração dos grãos é para um melhor aproveitamento do volume disponível no interior do suporte, sendo conservados todos os constituintes existentes em cada grão e, portanto a amostra é equivalente a uma constituída de grãos inteiros, sem nenhuma perda, mas com a vantagem de uma massa maior.

Foram realizadas medidas com 4 amostras diferentes da mesma partida de soja, 2 amostras diferentes da mesma partida de feijão do tipo roxinho, 2 amostras diferentes da mesma partida de ervilha, 1 amostra de arroz e 1 amostra de feijão do tipo preto.

TABELA V - VARIACÃO DO CONTEÚDO TOTAL DE NITROGÊNIO EM GRÃOS DE SOJA, FEIJÃO, ERVILHA E ARROZ

| GRÃO              | SOJA <sup>40</sup> | FEIJÃO <sup>38</sup> | ERVILHA <sup>38</sup> | ARROZ <sup>1,39</sup> |
|-------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| VARIACÃO DE N (%) | 5,9 - 8,0          | 2,9 - 4,8            | 2,9 - 4,8             | 0,9 - 2,1             |
| MÉDIA (%N)        | 6,48               | 3,3 - 3,8            | 3,3 - 3,8             | 1,11                  |

#### V - 2 Avaliação experimental da constante de proporcionalidade C

A determinação precisa da massa de nitrogênio presente nos grãos depende, além de um cálculo correto das áreas sob os picos, de um cálculo preciso da constante de proporcionalidade entre a razão das áreas e a razão das massas do nitrogênio e do padrão de níquel.

Neste trabalho, esta constante de proporcionalidade é cal-

culada a partir da expressão (IV.9) tomando valores encontrados na literatura para a secção de choque, peso atômico e fração isotópica dos isótopos considerados nos cálculos, assim como a intensidade das linhas do nitrogênio e do padrão de níquel. Os valores para a eficiência relativa são calculados a partir da curva de eficiência de terminada experimentalmente.

No entanto, esta constante pode ser determinada experimentalmente a partir da equação (IV.8). Portanto, conhecendo a massa de nitrogênio e a massa de níquel presentes no alvo, podemos calcular a constante de proporcionalidade C por meio da expressão

$$C = \frac{m(\text{Ni}) \times \text{ÁREA}(\text{N})}{m(\text{N}) \times \text{ÁREA}(\text{Ni})} \quad (\text{V.1})$$

Para esta determinação, foi usado um alvo constituído de melamina pura e um padrão de níquel, medido durante 64,17 horas. As massas de nitrogênio e níquel presentes neste alvo são:

$$m(\text{N}) = 10,0692 \text{ g}$$

$$m(\text{Ni}) = 16,1060 \text{ g}$$

medidas com uma balança analítica de precisão Merck.

Foram determinadas as constantes de proporcionalidade entre a razão das áreas e a razão das massas para as linhas mais intensas dos isótopos mais abundantes do níquel, sempre em relação à linha de energia mais alta do nitrogênio.

Os resultados obtidos são mostrados nas tabelas VI e VII.

A comparação entre o cálculo teórico e a determinação experimental é feita na tabela VII.

TABELA VI - ÁREA DOS PICOS DO NITRO GÊNIO E NÍQUEL

| ENERGIA DA LINHA (keV)       | ÁREA              |
|------------------------------|-------------------|
| 10829,10 ( $^{15}\text{N}$ ) | 13148 $\pm$ 203   |
| 8999,91 ( $^{59}\text{Ni}$ ) | 684030 $\pm$ 5728 |
| 8534,14 ( $^{59}\text{Ni}$ ) | 344173 $\pm$ 2724 |
| 7820,25 ( $^{61}\text{Ni}$ ) | 167907 $\pm$ 1805 |
| 7537,29 ( $^{61}\text{Ni}$ ) | 97081 $\pm$ 1023  |
| 6838,16 ( $^{63}\text{Ni}$ ) | 222164 $\pm$ 3237 |

TABELA VII - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DA CONSTANTE DE PROPORCIONALIDADE C

| ISÓTOPO          | ENERGIA (keV) | teórico ( $10^{-2}$ ) | (melamina) experimental ( $10^{-2}$ ) | DIF. (%) |
|------------------|---------------|-----------------------|---------------------------------------|----------|
| $^{59}\text{Ni}$ | 8999,91       | 1,9297 $\pm$ 0,0810   | 1,9292 $\pm$ 0,0339                   | -0,03    |
| $^{59}\text{Ni}$ | 8534,14       | 3,8327 $\pm$ 0,1610   | 3,8341 $\pm$ 0,0665                   | +0,04    |
| $^{61}\text{Ni}$ | 7820,25       | 7,6599 $\pm$ 0,3217   | 7,8591 $\pm$ 0,1478                   | +2,60    |
| $^{61}\text{Ni}$ | 7537,29       | 13,0865 $\pm$ 0,5469  | 13,5928 $\pm$ 0,2540                  | +3,87    |
| $^{63}\text{Ni}$ | 6838,16       | 7,2247 $\pm$ 0,3034   | 5,9398 $\pm$ 0,1261                   | -17,78   |

Os resultados obtidos mostram uma grande concordância entre os valores experimentais e teóricos da constante de proporcionalidade para as linhas do  $^{59}\text{Ni}$  e uma concordância razoavelmente boa para as linhas do  $^{61}\text{Ni}$ . Mas, para a linha do  $^{63}\text{Ni}$  existe uma discrepância considerável. A suposição mais plausível para explicar esta grande diferença é que o valor usado<sup>29</sup> para a intensidade  $I_{\gamma}$  desta linha do  $^{63}\text{Ni}$  não está correto. Existem poucos trabalhos que estudaram o espectro do  $^{63}\text{Ni}$  e fornecem valores para a intensidade absoluta das linhas do espectro. Estes fatos motivaram a realização de um estudo do espectro do  $^{63}\text{Ni}$ , atualmente em desenvolvimento pelo nosso grupo de espectroscopia nuclear da Divisão de Física Nuclear do IPEN-CNEN/SP.

Portanto, apesar de ser uma linha bastante intensa, ela não pode ser aproveitada nos cálculos para a determinação da quantidade de nitrogênio das amostras.

A vantagem de se usar um cálculo teórico para a constante de proporcionalidade entre a razão das áreas e a razão das massas a partir da determinação de uma curva de eficiência, é que este cálculo pode ser feito para qualquer linha do nitrogênio, bem como para qualquer linha de outros elementos presentes na amostra que, porventura, fossem interessantes de serem analisados numa mesma medida. A determinação experimental das constantes de proporcionalidade no caso de uma análise multielemental exigiria a realização de várias medidas de amostras padrões preparadas para cada elemento em questão.

## V - 3 Alvo padrão de nitrato de potássio

Inicialmente foi realizada a determinação do conteúdo de nitrogênio presente em uma amostra padrão de nitrato de potássio do National Bureau of Standards (Standard Reference Material 193,1974), com uma concentração conhecida de nitrogênio:

$$\%N = 13,85 \pm 0,01$$

Esta amostra foi colocada em um suporte de alvos idêntico àqueles utilizados para abrigarem as amostras de grãos, juntamente com um padrão de níquel com as mesmas dimensões daqueles usados nas determinações de nitrogênio nos grãos.

A realização desta análise, utilizando um alvo padrão, foi necessária, pois teve como objetivo testar todas as condições experimentais a que foram submetidas as amostras dos grãos, e também para uma avaliação do método matemático empregado na análise dos resultados.

Portanto, pôde ser verificada a escolha do padrão de níquel, bem como a geometria e as dimensões com que este foi construído. Foi testado o suporte de alvos: o material utilizado para a sua confecção, sua geometria e dimensões. E, também, pôde ser feita uma avaliação dos valores da eficiência relativa determinados experimentalmente e do modelo da razão das áreas utilizado.

As características deste alvo são:

$$\text{massa de } KNO_3 = 19,2359 \text{ g}$$

$$\text{massa de níquel} = 0,71372 \text{ g}$$

cujas medidas foram realizadas nas mesmas condições em que foram me-

didas as amostras de grãos, durante um tempo de 27 horas.

Os resultados experimentais são mostrados nas tabelas VIII e IX, sendo feita também uma determinação das constantes de proporcionalidade para algumas linhas do níquel, mostradas na tabela X.

TABELA VIII - ÁREA DOS PICOS DO NITROGÊNIO E NÍQUEL

| ENERGIA DA LINHA (keV)       | ÁREA            |
|------------------------------|-----------------|
| 10829,10 ( $^{15}\text{N}$ ) | 1515 $\pm$ 41   |
| 8999,91 ( $^{59}\text{Ni}$ ) | 21038 $\pm$ 187 |
| 8534,14 ( $^{59}\text{Ni}$ ) | 10583 $\pm$ 98  |
| 7820,25 ( $^{59}\text{Ni}$ ) | 5335 $\pm$ 117  |

TABELA IX - CONTEÚDO DE NITROGÊNIO NA AMOSTRA DE NITRATO DE POTÁSSIO

| ENERGIA (keV) | 8999,91 ( $^{59}\text{Ni}$ ) | 8534,14 ( $^{59}\text{Ni}$ ) | 7820,25 ( $^{61}\text{Ni}$ ) | SRM 193(NBS) |
|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|
| %N            | 13,85 $\pm$ 0,38             | 13,86 $\pm$ 0,38             | 13,76 $\pm$ 0,37             | 13,85        |

TABELA X - VALORES TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA A CONSTANTE DE PROPORCIONALIDADE C PARA ALGUMAS LINHAS DO NÍQUEL

| ENERGIA DA LINHA (keV)   | teórico ( $10^{-2}$ ) | exp. (melamina) ( $10^{-2}$ ) | exp. ( $\text{KNO}_3$ ) ( $10^{-2}$ ) |
|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 8999,91 $^{59}\text{Ni}$ | 1,9297 $\pm$ 0,0810   | 1,9292 $\pm$ 0,0339           | 1,9292 $\pm$ 0,0522                   |
| 8534,14 $^{59}\text{Ni}$ | 3,8327 $\pm$ 0,1610   | 3,8341 $\pm$ 0,0665           | 3,8350 $\pm$ 0,1038                   |
| 7820,25 $^{61}\text{Ni}$ | 7,6599 $\pm$ 0,3217   | 7,8591 $\pm$ 0,1478           | 7,6075 $\pm$ 0,2059                   |
| 6838,16 $^{63}\text{Ni}$ | 7,2247 $\pm$ 0,3034   | 5,9398 $\pm$ 0,1261           | 5,9146 $\pm$ 0,1601                   |

A linha do níquel de energia 7537,29 keV ( $^{61}\text{Ni}$ ) não pode ser aproveitada neste alvo de nitrato de potássio pois ela sofreu a interferência de uma das linhas do potássio (7532,10 keV). A área da linha 6838,16 keV do  $^{63}\text{Ni}$  usada para o cálculo da constante de proporcionalidade na tabela X, é igual a  $6862 \pm 149$ .

A excelente concordância entre os resultados obtidos e o valor fornecido pelo NBS para a concentração de nitrogênio nesta amostra, permite-nos afirmar que as condições experimentais e o método utilizado para a determinação de nitrogênio nas amostras são compatíveis com este tipo de análise.

#### V - 4 Amostras de soja

Foram preparadas 4 amostras diferentes da mesma partida de soja, sendo que uma delas foi medida três vezes e outra, duas vezes. As massas de soja e do padrão de níquel presentes em cada amostra e o tempo de cada medida são mostrados na tabela XI.

TABELA XI - MASSA DE SOJA, MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL E TEMPO DE MEDIDA DAS AMOSTRAS DE SOJA

| AMOSTRA Nº | MASSA (g) | MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL (g) | TEMPO DE MEDIDA (h) |       |       |
|------------|-----------|-------------------------------|---------------------|-------|-------|
|            |           |                               | 1                   | 2     | 3     |
| 1          | 11,1760   | 0,625580                      | 33,61               |       |       |
| 2          | 10,9750   | 0,622444                      | 31,59               | 54,00 |       |
| 3          | 11,2122   | 0,619244                      | 28,00               |       |       |
| 4          | 11,1401   | 0,642748                      | 67,12               | 26,64 | 53,00 |

As áreas calculadas para cada um dos picos usados na determinação do conteúdo de nitrogênio em cada amostra estão na tabela XII, e este conteúdo é mostrado na tabela XIII. Um espectro típico de uma amostra de soja pode ser visto nas figuras 8 e 9.

TABELA XII - ÁREA DOS PICOS DO NITROGÊNIO E NÍQUEL

| ENERGIA<br>(keV)               | AMOSTRA Nº  |                                  |             |  |
|--------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|--|
|                                | 1           | 2                                | 3           | 4  |
| 10829,10<br>( <sup>15</sup> N) | 513 ± 13    | 1) 478 ± 22<br>2) 813 ± 24       | 390 ± 20    | 1) 1006 ± 29<br>2) 450 ± 21<br>3) 785 ± 23         |
| 8999,91<br>( <sup>59</sup> Ni) | 23468 ± 221 | 1) 23006 ± 231<br>2) 38958 ± 61  | 17942 ± 187 | 1) 47888 ± 435<br>2) 21605 ± 48<br>3) 37452 ± 224  |
| 8534,14<br>( <sup>59</sup> Ni) | 11810 ± 233 | 1) 11819 ± 218<br>2) 19234 ± 132 | 9142 ± 200  | 1) 24069 ± 246<br>2) 10660 ± 141<br>3) 19234 ± 132 |

TABELA XIII - CONTEÚDO DE NITROGÊNIO NAS AMOSTRAS DE SOJA (%N)

| ENERGIA<br>(keV)               | AMOSTRA Nº  |                                  |             |  |
|--------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|--|
|                                | 1           | 2                                | 3           | 4  |
| 8999,91<br>( <sup>59</sup> Ni) | 6,34 ± 0,16 | 1) 6,11 ± 0,28<br>2) 6,13 ± 0,18 | 6,22 ± 0,32 | 1) 6,28 ± 0,18<br>2) 6,23 ± 0,29<br>3) 6,27 ± 0,18 |
| 8534,14<br>( <sup>59</sup> Ni) | 6,34 ± 0,16 | 1) 6,00 ± 0,28<br>2) 6,25 ± 0,18 | 6,15 ± 0,32 | 1) 6,29 ± 0,18<br>2) 6,35 ± 0,30<br>3) 6,25 ± 0,18 |
| VALOR<br>TÍPICO<br>(ref.40)    | 6,48        | 6,48                             | 6,48        | 6,48   |

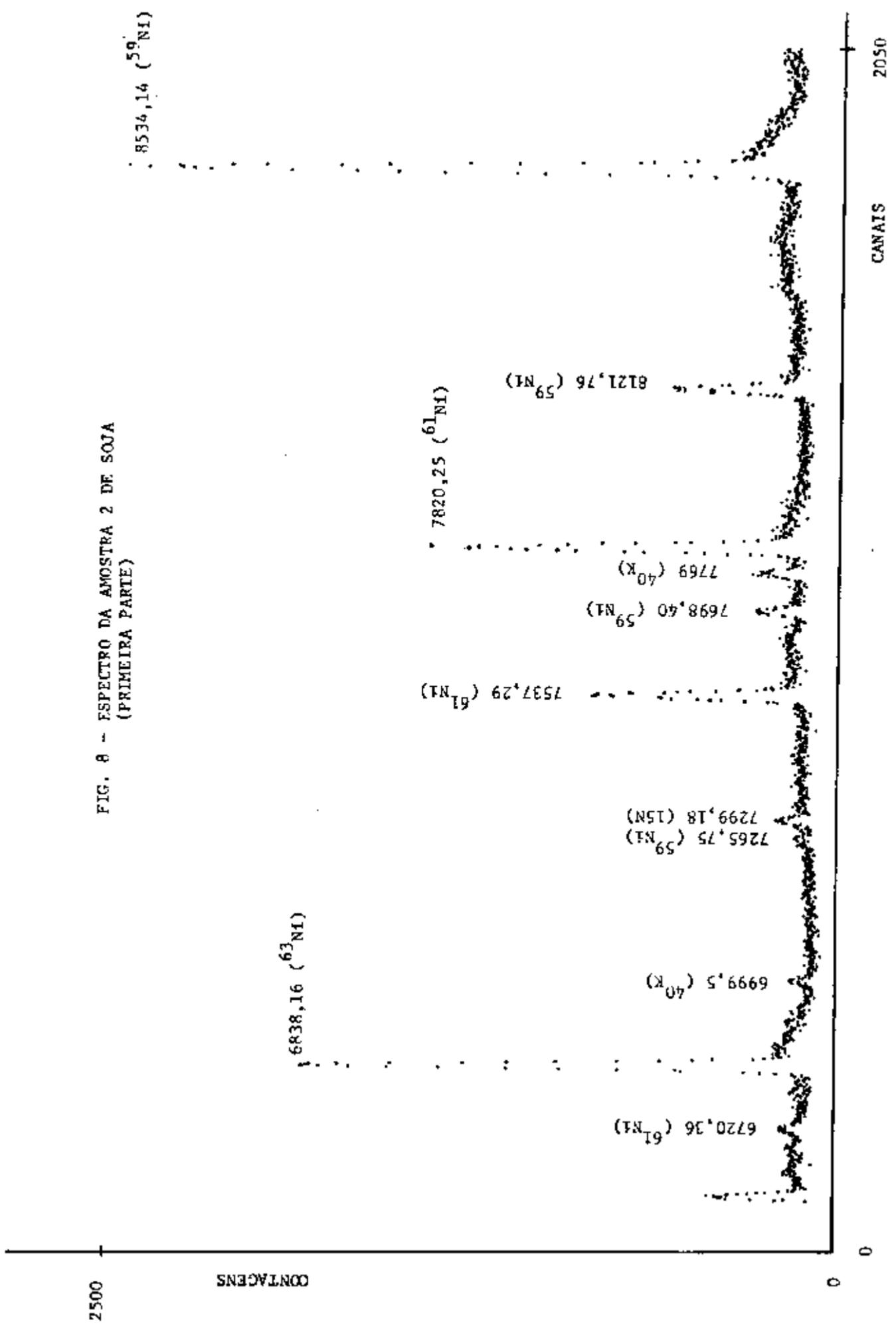


FIG. 8 - ESPECTRO DA AMOSTRA 2 DE SOJA (PRIMEIRA PARTE)

2500

CONTAGENS

0

CANALS

2050

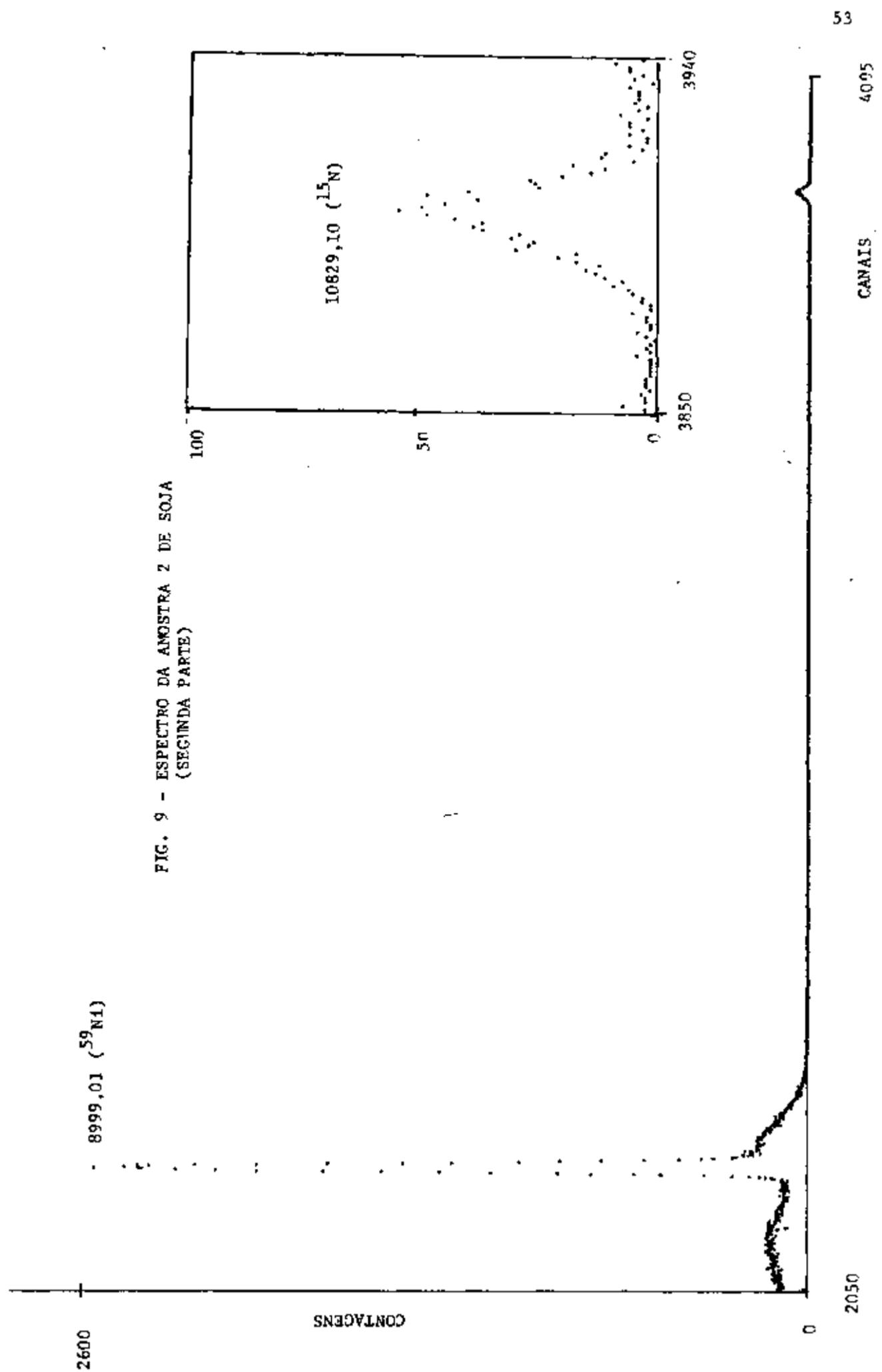


FIG. 9 - ESPECTRO DA AMOSTRA 2 DE SOJA  
(SEGUNDA PARTE)

## V - 5 Amostras de feijão

Foram preparadas duas amostras diferentes da mesma partida de feijão do tipo roxinho e uma amostra de feijão do tipo preto. As massas de feijão e do padrão de níquel presentes em cada amostra, assim como o tempo de medida de cada uma são mostrados na tabela XIV.

TABELA XIV - MASSA DE FEIJÃO, MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL E TEMPO DE MEDIDA DAS AMOSTRAS

| AMOSTRA             | MASSA (g) | MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL (g) | TEMPO DE MEDIDA (h) |
|---------------------|-----------|-------------------------------|---------------------|
| ROXINHO (AMOSTRA 1) | 13,0448   | 0,667444                      | 35,60               |
| ROXINHO (AMOSTRA 2) | 11,8501   | 0,686500                      | 45,04               |
| PRETO               | 12,7619   | 0,669327                      | 56,57               |

As áreas do pico do nitrogênio e dos picos do níquel obtidas para cada amostra estão na tabela XV, enquanto que o conteúdo de nitrogênio presente em cada amostra é mostrado na tabela XVI. A parte de alta energia do espectro da amostra de feijão preto está na figura 10.

TABELA XV - ÁREA DOS PICOS DO NITROGÊNIO E NÍQUEL

| AMOSTRA             | 10829,10 keV<br>( <sup>15</sup> N) | 8999,91 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) | 8534,14 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) |
|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| ROXINHO (AMOSTRA 1) | 336 ± 20                           | 25970 ± 311                        | 13039 ± 95                         |
| ROXINHO (AMOSTRA 2) | 392 ± 23                           | 33730 ± 322                        | 17108 ± 236                        |
| PRETO               | 507 ± 20                           | 41952 ± 424                        | 20452 ± 232                        |

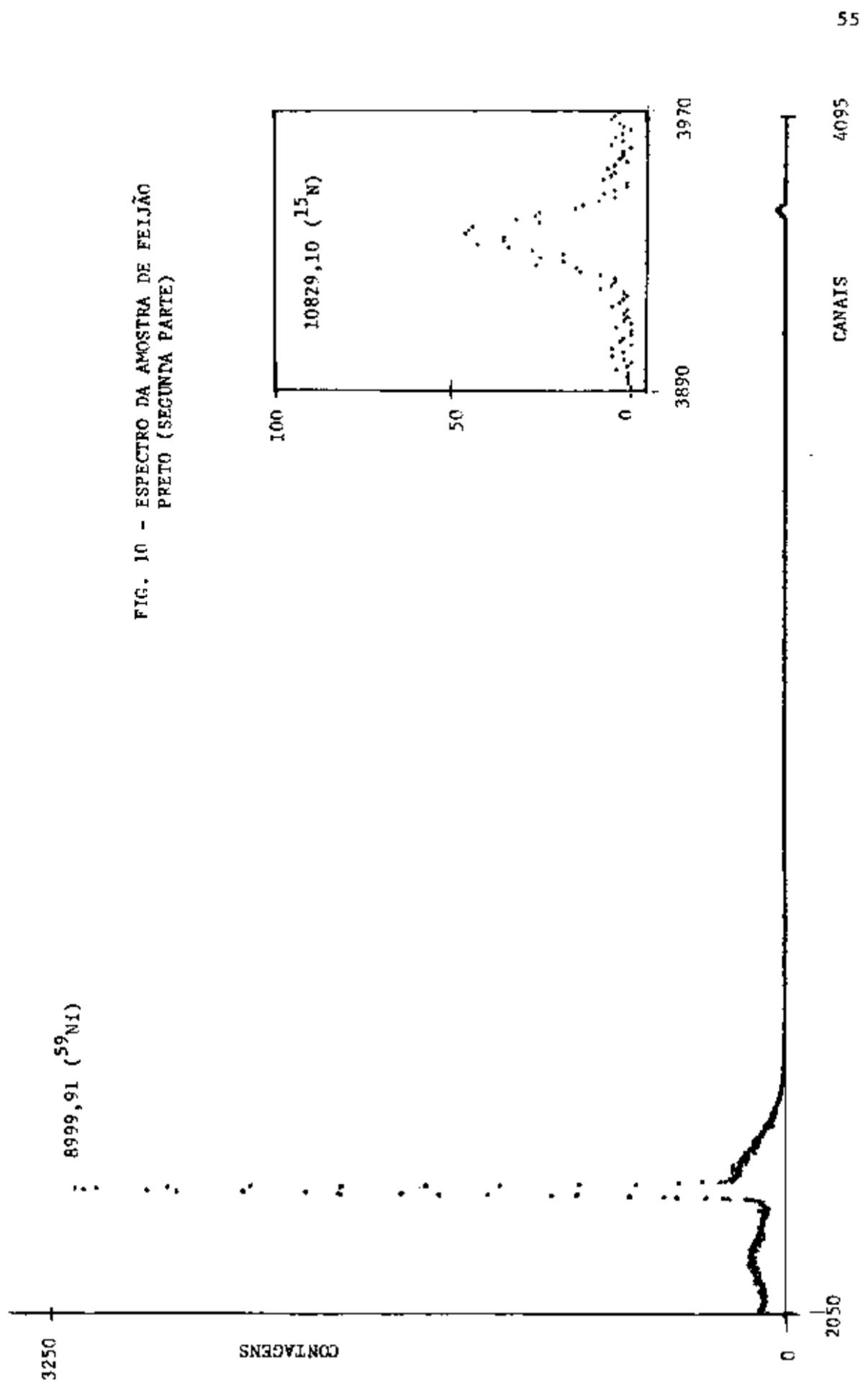


FIG. 10 - ESPECTRO DA AMOSTRA DE FELJÃO  
PRETO (SEGUNDA PARTE)

TABELA XVI - CONTEÚDO DE NITROGÊNIO NAS AMOSTRAS DE FEIJÃO (ZN)

| AMOSTRA                | 8999,91 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) | 8534,14 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) | VALOR TÍPICO <sup>38</sup> |
|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| ROXINHO<br>(AMOSTRA 1) | 3,43 ± 0,20                        | 3,44 ± 0,20                        | 3,3 - 3,8                  |
| ROXINHO<br>(AMOSTRA 2) | 3,49 ± 0,20                        | 3,46 ± 0,20                        | 3,3 - 3,8                  |
| PRETO                  | 3,29 ± 0,13                        | 3,39 ± 0,13                        | 3,3 - 3,8                  |

## V - 6 Amostras de ervilha

Foram preparadas duas amostras diferentes da mesma partida de ervilha. As massas de ervilha e do padrão de níquel presentes em cada amostra, bem como o tempo de cada medida estão na tabela XVII.

TABELA XVII - MASSA DE ERVILHA, MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL E TEMPO DE MEDIDA DAS AMOSTRAS

| AMOSTRA Nº | MASSA (g) | MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL (g) | TEMPO DE MEDIDA (h) |
|------------|-----------|-------------------------------|---------------------|
| 1          | 13,9140   | 0,634776                      | 35,32               |
| 2          | 13,5809   | 0,642984                      | 48,33               |

Os resultados obtidos para a área do pico nitrogênio e dos picos do níquel estão na tabela XVIII. O conteúdo de nitrogênio de cada amostra é mostrado na tabela XIX, enquanto que a segunda parte do espectro da amostra 1 pode ser visto na figura 11.

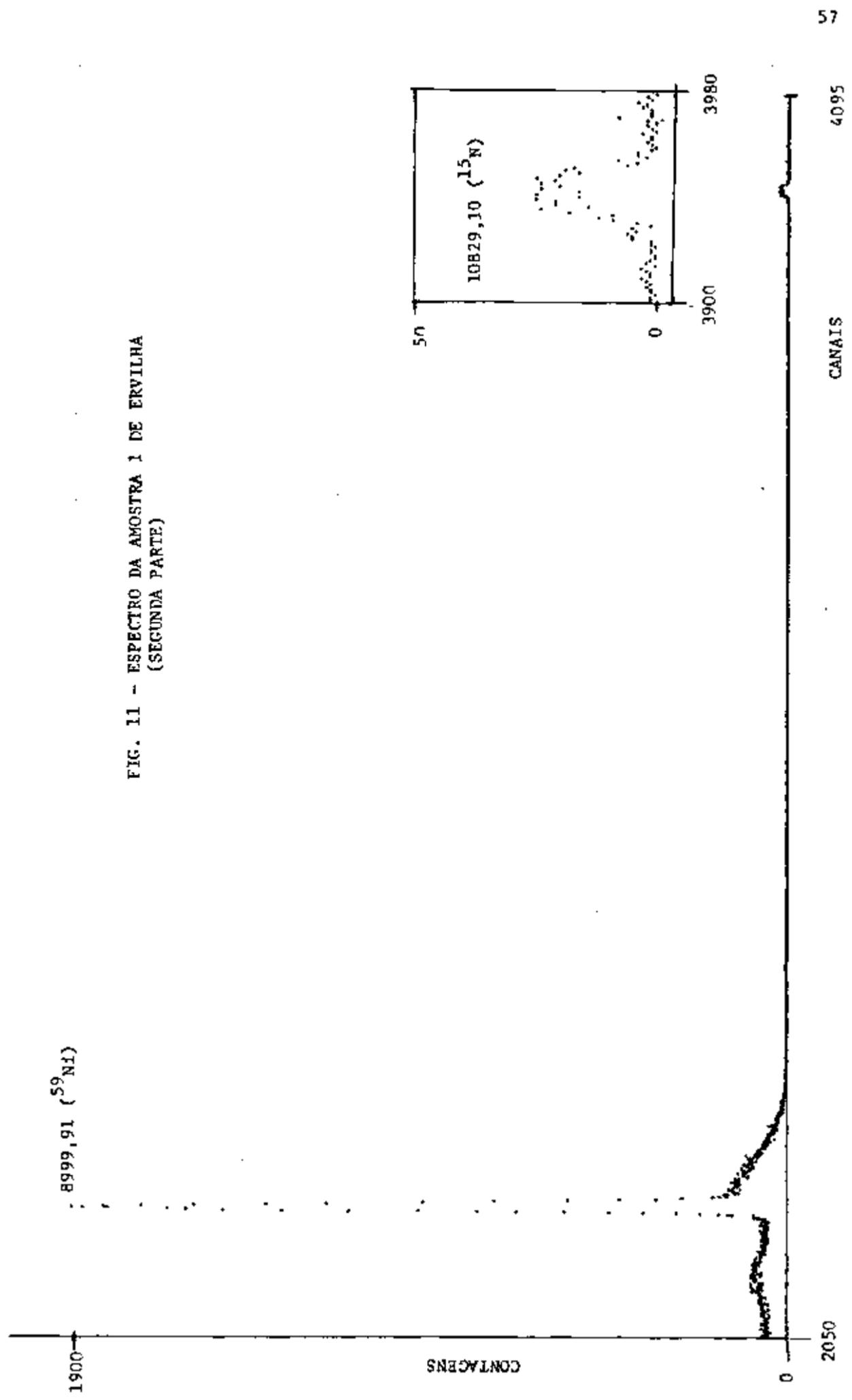


FIG. 11 - ESPECTRO DA AMOSTRA 1 DE ERVILHA  
(SEGUNDA PARTE)

TABELA XVIII - ÁREA DOS PICOS DO NITROGÊNIO E NÍQUEL

| AMOSTRA Nº | 10829,10 keV<br>( <sup>15</sup> N) | 8999,91 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) | 8534,14 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1          | 401 ± 12                           | 26369 ± 222                        | 12962 ± 39                         |
| 2          | 522 ± 14                           | 34727 ± 307                        | 17517 ± 152                        |

TABELA XIX - CONTEÚDO DE NITROGÊNIO NAS AMOSTRAS DE ERVILHA (%N)

| AMOSTRA Nº | 8999,91 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) | 8534,14 keV<br>( <sup>59</sup> Ni) | VALOR <sup>38</sup><br>TÍPICO |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 1          | 3,60 ± 0,11                        | 3,68 ± 0,11                        | 3,3 - 3,8                     |
| 2          | 3,69 ± 0,10                        | 3,68 ± 0,10                        | 3,3 - 3,8                     |

## V - 7 Amostra de arroz

Foi preparada uma amostra de arroz com a finalidade de aplicar o método na determinação do conteúdo de nitrogênio em um grão de cereal com um teor mais baixo de nitrogênio. A massa de arroz e do padrão de níquel presentes na amostra e o tempo de medida estão na tabela XX.

TABELA XX - MASSA DE ARROZ, MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL E TEMPO DE MEDIDA

| MASSA (g) | MASSA DO PADRÃO DE NÍQUEL (g) | TEMPO DE MEDIDA (h) |
|-----------|-------------------------------|---------------------|
| 14,1063   | 0,654366                      | 49,17               |

Os valores obtidos para a área do pico do nitrogênio e dos picos do níquel, bem como o conteúdo de nitrogênio na amostra de arroz são mostrados na tabela XXI. A segunda parte do espectro da amostra de arroz está na figura 12.

TABELA XXI - ÁREA DOS PICOS DE NITROGÊNIO E NÍQUEL E CONTEÚDO DE NITROGÊNIO DA AMOSTRA

|                              |                                |                                |                                |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ENERGIA DA LINHA (keV)       | 10829,10<br>( <sup>15</sup> N) | 8999,91<br>( <sup>59</sup> Ni) | 8534,14<br>( <sup>59</sup> Ni) |
| ÁREA                         | 153 ± 13                       | 36290 ± 413                    | 18111 ± 124                    |
| ZN                           |                                | 1,02 ± 0,09                    | 1,02 ± 0,09                    |
| VALOR TÍPICO <sup>1,39</sup> |                                | 1,11                           | 1,11                           |

#### V - 8 Reprodutibilidade do método

Para testar a reprodutibilidade do método quanto à determinação de nitrogênio nas amostras de grãos, bem como verificar se, durante o tempo em que a amostra se encontra dentro do canal de irradiação, não há perdas na quantidade de nitrogênio dos grãos, foram repetidas as medidas de alguns alvos de soja. A amostra de soja foi escolhida por possuir uma maior quantidade de nitrogênio, o que permite uma verificação mais rápida e precisa destes eventos.

Pelos resultados obtidos, mostrados na tabela XIII, podemos afirmar que a reprodutibilidade do método é muito boa pois não

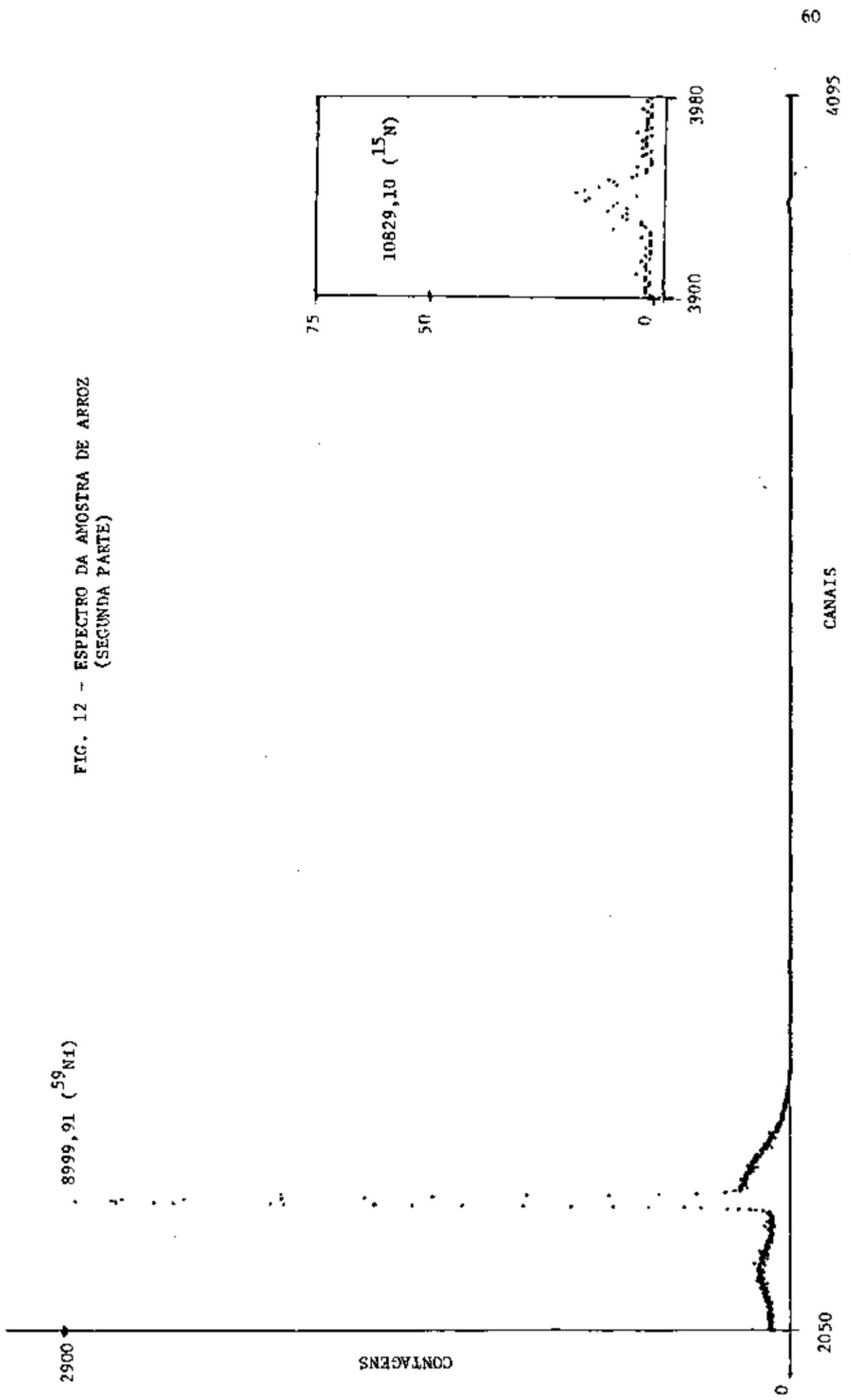


FIG. 12 - ESPECTRO DA AMOSTRA DE ARROZ  
(SEGUNDA PARTE)

há uma variação significativa do conteúdo de nitrogênio de uma medi da para outra, na mesma amostra. Estas variações estão todas dentro dos erros experimentais e indicam que não ocorreu nenhuma perda na quantidade de nitrogênio das amostras, pois os resultados mostram uma reprodutibilidade dentro de 0,8%.

Quanto à preparação do alvo, a reprodutibilidade foi verificada ao prepararmos e analisarmos vários alvos da mesma amostra de soja, feijão e ervilha. Os resultados mostram uma reprodutibilidade dentro de 3,6% para a soja, 1,7% para o feijão e 2,4% para a ervilha.

#### V - 9 Erros experimentais

A massa de nitrogênio presente numa amostra é calculada pela equação (IV.8) que depende da determinação experimental de dois parâmetros, a área do pico do nitrogênio e a área do pico do padrão de níquel, além do cálculo teórico da constante de proporcionalidade entre a razão das áreas e a razão das massas, uma vez que a massa do padrão de níquel é bem conhecida.

O cálculo teórico da constante de proporcionalidade  $C$  é efetuado tomando valores da literatura para todos os seus parâmetros, com exceção da eficiência relativa que é determinada experimentalmente. Como estes parâmetros possuem erros muito baixos, a principal fonte de erros no cálculo desta constante é a eficiência relativa do sistema de detecção, cujo erro é no máximo 3%.

No entanto, o erro na determinação experimental da constante de proporcionalidade é muito baixo, em torno de 1,8%, e a sua comparação com os valores calculados teoricamente mostra uma excelente

concordância (tabela VII), o que nos permite supor que os valores calculados para estas constantes são bem precisos.

O erro na determinação da área do níquel em todas as amostras é muito baixo, em torno de 1%, e pode ser desprezado quando comparado ao erro na determinação da área do nitrogênio (4 a 10%).

Portanto, a principal fonte de erros na determinação do nitrogênio presente nas amostras vêm da determinação da área de seu pico, o que é muito coerente. Então, os erros experimentais considerados são os erros percentuais que acompanham os valores calculados para as áreas sob os picos do nitrogênio em cada amostra.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido mostra claramente que a técnica de análise de raios gama prontos de captura radioativa de nêutrons térmicos pode determinar, com precisão, o conteúdo de nitrogênio em diferentes espécies de grãos.

A metodologia desenvolvida para permitir esta determinação ficou comprovada nas medidas de um alvo de melamina, com uma massa conhecida de nitrogênio, e de um alvo padrão de nitrato de potássio do NBS. Nestas medidas ficou comprovada a escolha correta do padrão de níquel e a sua geometria, o formato e o material utilizado no suporte de alvos, a curva determinada para a eficiência relativa, bem como o método matemático empregado na análise dos resultados.

Fica evidente, também, a possibilidade de uma análise simultânea de outros elementos presentes na amostra como, por exemplo, o potássio, cuja linha de 7769 keV aparece claramente nos espectros das amostras, como pode ser visto na figura B.

A técnica apresentou um bom desempenho na determinação do conteúdo de nitrogênio nos grãos, pois os resultados obtidos situam

se todos dentro da faixa de variação do conteúdo, bem próximos aos valores típicos para cada grão.

Os resultados obtidos mostram, ainda que a precisão do método depende do tempo de medida, sendo que, quanto maior é este tempo, menor é o erro percentual na área do nitrogênio. Esta precisão depende ainda da massa da amostra e da eficiência do sistema de detecção. Portanto, no presente caso, uma diminuição no tempo das medidas deve ser compensada com um aumento na massa das amostras e um aumento na eficiência do sistema de detecção. Uma estimativa indica que a massa da amostra pode ser aumentada cerca de 7 vezes, com a construção de um suporte de alvos de maior volume. A eficiência pode ser aumentada de um fator de 6, com a utilização apenas do detector de Ge(Li) para a detecção dos raios gama prontos. Com isto, o tempo de cada medida pode ser reduzido para até cerca de 1 hora de contagem, mantendo-se a mesma precisão nos resultados.

A principal característica do método é a sua versatilidade quanto à fonte de nêutrons a ser utilizada para a irradiação das amostras. O método permite a utilização de uma fonte isotrópica de nêutrons, o que é altamente vantajoso devido ao seu baixo custo e ao seu caráter portátil (pode ser instalada em qualquer local).

Embora o fluxo de nêutrons de uma fonte isotrópica seja bem menor do que o fluxo de nêutrons no interior de um canal tangencial de um reator nuclear, o uso da fonte possibilita a colocação do detector bem próximo à amostra, o que aumenta bastante o fator de ângulo sólido entre a amostra e o detector.

O menor fluxo de nêutrons de uma fonte isotrópica pode, em parte, ser compensado com a utilização de um detector de NaI(Tl) que

possui uma eficiência bem maior do que um detector de Ge(Li), é de mais fácil manutenção e seu custo de aquisição é bem menor, facilitando o seu emprego em uma linha de produção.

E, por último, como o fluxo de nêutrons de uma fonte isotrópica é constante, ela dispensa o uso de um padrão, além de ter uma radiação gama de fundo muito baixa, o que evita a alteração da característica genética dos grãos (a dose máxima permitida para o embrião dos grãos é de 100 rads<sup>4</sup>). Tiwari<sup>18</sup> faz considerações teóricas quanto à utilização de fontes isotrópicas de nêutrons para a determinação de nitrogênio em grãos.

O método permite ainda a utilização de um canal radial de irradiação (alvo externo, capítulo III-1) em um reator nuclear. Neste caso, o detector também pode ser colocado bem próximo à amostra e a radiação gama de fundo pode ser eliminada com o uso de um guia de nêutrons (András<sup>17</sup> utilizou um arranjo deste tipo para a determinação de nitrogênio em grãos de milho, com uma dose de 1,5 rads).

Por último, existe a possibilidade de utilização de um acelerador de partículas carregadas para produzir um feixe de nêutrons por meio de uma reação nuclear com as partículas aceleradas (por exemplo,  ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$ , num cíclotron).

No entanto, o importante é que este método constitui uma nova alternativa entre as técnicas já existentes, com a grande vantagem de ser um método não-destrutivo (o que é fundamental num programa de "plant breeding", pois permite o reaproveitamento dos grãos analisados), tornando-se mais uma "ferramenta" nas mãos dos pesquisadores.

A possibilidade de aplicação do método nas diversas áreas de interesse depende da finalidade a que se destina a determinação de nitrogênio na matéria vegetal, e o sucesso desta aplicação depende, obviamente, do uso de uma tecnologia adequada.

## APÊNDICE

CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA RELATIVA DO SISTEMA DE DETECÇÃO

A determinação da eficiência relativa do sistema de detecção é feita experimentalmente pela medida de um conjunto de raios gama prontos com energias e intensidades bem conhecidas. Em nosso caso este conjunto de raios gama prontos foi obtido pela irradiação de um alvo contendo nitrogênio, cloro e cromo (capítulo IV-3).

A área sob um dos picos do espectro, formado pelos raios gama prontos de uma certa energia emitidos por um dos isótopos do alvo é dada pela equação (IV.5)

$$\hat{A}REA = \frac{mN_0}{M} \sigma \phi I_Y f \Omega T_Y \epsilon_Y t \quad (A.1)$$

Todos os parâmetros desta equação podem ser encontrados na literatura ou então, podem ser facilmente calculados (capítulo IV.1), com exceção do fluxo de nêutrons  $\phi$ , cujo valor é muito difícil de ser calculado com precisão devido à sua variação durante a operação do reator. Isto torna impraticável a determinação da eficiência absoluta  $\epsilon_Y$ . Assim, o que determinamos é uma eficiência relativa.

Para um isótopo de um dos elementos presentes no alvo, consideramos  $m$ ,  $N_0$ ,  $M$ ,  $\sigma$ ,  $\phi$ ,  $f$ ,  $\Omega$  e  $t$  como sendo constantes para todas as linhas do seu espectro de energia. A transmissão  $T_Y$  e a eficiência absoluta  $\epsilon_Y$  são funções da energia das linhas do espectro, enquanto que a intensidade  $I_Y$  possui um valor característico para cada

uma delas.

Assim, para uma dada linha do espectro de energia deste isótopo teremos

$$\bar{ÁREA} = C_1 T_{\gamma} I_{\gamma} \epsilon_{\gamma} \quad (A.2)$$

onde  $C_1$  é uma constante, para o isótopo 1 do alvo.

Portanto, para uma dada energia de um isótopo  $i$  presente no alvo teremos

$$\bar{ÁREA} = C_i T_{\gamma} I_{\gamma} \epsilon_{\gamma} \quad (A.3)$$

e podemos definir uma eficiência relativa  $\epsilon_{\gamma i}^*$ , obtida a partir deste isótopo

$$C_i \epsilon_{\gamma} = \epsilon_{\gamma i}^* = \frac{\bar{ÁREA}}{T_{\gamma} I_{\gamma}} \quad (A.4)$$

A expressão (A.4) produz curvas paralelas para cada isótopo  $i$  (curvas de  $\epsilon_{\gamma i}^*$  versus energia da linha). Tomando o isótopo  $^{15}\text{N}$  como base, multiplicamos todas as outras curvas por um fator de normalização, para que todas as constantes fiquem com o mesmo valor da constante da curva de eficiência obtida a partir do isótopo  $^{15}\text{N}$ .

Assim, para qualquer linha do espectro teremos

$$\epsilon_{\gamma}^* = C_{\epsilon} \epsilon_{\gamma} = \frac{\bar{ÁREA}}{T_{\gamma} I_{\gamma}} \quad (A.5)$$

$$\epsilon_{\gamma} = \frac{A}{I_{\gamma}}$$

Para determinar a massa de nitrogênio contida numa amostra, usamos um padrão de níquel que é irradiado junto com esta amostra. O cálculo desta massa é efetuado a partir de uma razão entre as áreas do nitrogênio e do níquel, dada pela expressão (IV.6)

$$\frac{\bar{ÁREA}(N)}{\bar{ÁREA}(Ni)} = \frac{m(N)M(Ni)\sigma(N)I_Y(N)f(N)T_Y(N)\epsilon_Y(N)}{m(Ni)M(N)\sigma(Ni)I_Y(Ni)f(Ni)T_Y(Ni)\epsilon_Y(Ni)} \quad (A.6)$$

Multiplicando ambos os membros da equação (A.6) pela constante C da expressão (A.5) teremos

$$\frac{\bar{ÁREA}(N)}{\bar{ÁREA}(Ni)} = \frac{m(N)M(Ni)\sigma(N)I_Y(N)f(N)T_Y(N)C\epsilon_Y(N)}{m(Ni)M(N)\sigma(Ni)I_Y(Ni)f(Ni)T_Y(Ni)C\epsilon_Y(Ni)} \quad (A.7)$$

usando (A.5) em (A.7) obtemos

$$\frac{\bar{ÁREA}(N)}{\bar{ÁREA}(Ni)} = \frac{m(N)M(Ni)\sigma(N)I_Y(N)f(N)T_Y(N)\frac{\bar{ÁREA}}{T_Y I_Y}}{m(Ni)M(N)\sigma(Ni)I_Y(Ni)f(Ni)T_Y(Ni)\frac{\bar{ÁREA}}{T_Y I_Y}} \quad (A.8)$$

Como o valor da transmissão  $T_Y$  é o mesmo pois é calculado para o mesmo valor da energia, tanto no caso do nitrogênio, quanto no caso do níquel, a transmissão pode ser cancelada no numerador e no denominador da expressão (A.8). Então se definimos a eficiência relativa do sistema de detecção como sendo

$$\epsilon_Y' = T_Y \epsilon_Y^* = \frac{\tilde{\text{ÁREA}}}{I_Y} \quad (\text{A.9})$$

podemos escrever a expressão (A.8) como

$$\frac{\tilde{\text{ÁREA}}(N)}{\tilde{\text{ÁREA}}(Ni)} = \frac{m(N)M(Ni)\sigma(N)I_Y(N)f(N)\epsilon_Y'(N)}{m(Ni)M(N)\sigma(Ni)I_Y(Ni)f(Ni)\epsilon_Y'(Ni)} \quad (\text{A.10})$$

Que é idêntica à expressão (IV.7) usada para a determinação do conteúdo de nitrogênio nas amostras de grãos. Portanto, no nosso caso, que usamos uma razão de áreas para esta determinação, podemos usar a eficiência relativa dada por (A.9), que não leva em consideração a correção para a transmissão  $T_Y$ .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAUL, A.K. Mutation breeding and crop protein improvement. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear techniques for seed protein improvement: proceedings of a research co-ordination meeting, held in Neuherberg, 26-30 June 1972. Vienna, 1973. p.1-106.
2. PIMENTEL, D.; DRITSCHILO, W. ; KRUMMEL, J.; KUTZMAN, J. Energy and land constraints in food protein production. Science, 190:754-61, 1975.
3. PARPIA, H.A.B. Bridging the protein-calorie gap. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Improving plant protein by nuclear techniques: proceedings of an international symposium on... held in Vienna, 8-12 June 1970. Vienna, 1970. p.3-12.
4. NIEMANN, E.G. Nuclear techniques for the determination of protein content in plant material. At. Energy Rev., 18(1):125-70, 1980.
5. PLANT breeding for seed protein improvement. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Breeding for seed protein improvement using nuclear techniques: proceedings of the second research co-ordination ... held in Ibadan, 10-14 December 1973. Vienna, 1975. p.181-6. (Recommendations).
6. RECOMMENDATIONS of an ad hoc panel on analytical screening methods for seed protein content and quality. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Breeding for seed protein improvement using nuclear techniques: proceedings of the second research co-ordination ... held in Ibadan, 10-14 December 1973. Vienna, 1975. p.193-203. (Annex III).

7. PLANT breeding for seed protein improvement. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear techniques for seed protein improvement; proceedings of a research co-ordination meeting, held in Neuherberg, 26-30 June 1972. Vienna, 1973. p.411-15.  
(Recommendations).
8. MICRONAL Boletim de Aplicação. 1982. p.1-9.
9. KAUL, A.K. & NIEMANN, E.G. Preliminary report on the development of some indices of relative nutritive value (RNV) of cereal and legume samples, applicable in early generations of selection.  
In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Breeding for seed protein improvement using nuclear techniques: proceedings of the second research co-ordination ... held in Ibadan, 10-14 December 1973. Vienna, 1975. p.157-71.
10. BRUNE, D. & ARROYO, A. Determination of the nitrogen content of grains by means of fast neutron activation analysis. Anal. Chim. Acta, 56:473-6, 1971.
11. SRAPENYANTS, R.A. & SAVELIEV, I.B. Multielement neutron-activation analysis of plant and fertilizers. J. Radioanal. Chem., 38:247-55, 1975.
12. KOSTA, L.; RAVNIK, V.; DUMANOVIĆ, J. Determination of nitrogen in plant seeds by fast neutron activation analysis. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. New approaches to breeding for improved plant protein: proceedings of a panel meeting on ... held in Rostanga, 17-21 June 1968. Vienna, 1969. p.161-8.
13. BRUNE, D.; DURING, L.; LARSSON, B.; LUNDQUIST, H. Analysis of nitrogen in grain by photonuclear activation analysis.  
Int. J. Appl. Radiat. Isot., 24:1-6, 1973.

14. NIEMANN, E.G. & NEUMULLER, D. Determination of seed nitrogen content by  $^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N}$  activation analysis. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear techniques for seed protein improvement: proceedings of a research co-ordination meeting, held in Neuherberg, 26-30 June 1972. Vienna, 1973. p.339-46.
15. RUPNIK, P.; KUMP, P.; BUDNAR, M.; KREFT, I. Protein quality of leguminous plants determined by proton-induced radiation analysis. Nucl. Instrum. Meth., 142:209-11, 1977.
16. JOHANSSON, A.; LARSSON, B.; TIBELL, G.; EHRENBORG, L. Possibilities of nitrogen determination in seeds by direct nuclear reactions. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. New approaches to breeding for improved plant protein: proceedings of a panel meeting on ... held in Rostanga, 17-21 June 1968. Vienna, 1969 p.169-71.
17. ANDRÁS, L.; BÁLINT, A.; CSOKE, A.; NAGY, A.Z. Selection of single grains by  $^{14}\text{N}(n, \gamma)^{15}\text{N}$  nuclear reaction for protein improvement. Radiochem. Radioanal. Letters, 40(1):27-36, 1979.
18. TIWARI, P.N. Rapid and non-destructive determination of protein in grain samples by prompt (n,  $\gamma$ ) technique. Radiochem. Radioanal. Letters, 6(6):363-70, 1971.
19. TIWARY, P.N. Determination of nitrogen in organic materials by prompt (n,  $\gamma$ ) technique. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 22:587-92, 1971.
20. MOTZ, H. & BACKSTROM, C. Neutron capture radiation spectroscopy. In: SIEGBAHN, K.: ed. Alpha-, beta- and gamma-ray spectroscopy. Amsterdam, North-Holland, 1965. cap.XIII, p.769-804.

21. PECEQUILO, B.R.S. Nova técnica para a determinação de impurezas em compostos de urânio e tório pela análise dos raios gama de captura. São Paulo, 1977. (Tese de doutoramento, Instituto de Energia Atômica). (IEA-DT-078)
22. HENKELMANN, R. Low energy gamma rays from thermal neutron capture. Z. Physik, 258:315, 1973.
23. GREENWOOD, R.C. Practical applications of neutron capture gamma rays. In: CHRIEN, R.E. & KANE, W.R. : eds. Neutron capture Gamma-ray spectroscopy: proceedings of the third international symposium on ... held in Upton and Stony Brook. New York, 18-22 September 1978. New York, Plenum, 1979. p.441-59.
24. ISLAM, M.A.; PRESTWICH, W.V.; KENNETT, T.J. Determination of the thermal radiative capture cross section of  $^{14}\text{N}$ . Nucl. Instrum. Meth., 188:243-5, 1981.
25. CHART of the Nuclides. Knolls Atomic Power Laboratory. 1968.
26. BELLMANN, D. In: AJZENBERG-SELOVE, F. Energy levels of light nuclei A = 13-15. Nucl. Phys. A, (Amsterdam), 360(1):132, 1981.
27. FAILEY, M.P. Neutron-capture prompt gamma ray activation analysis: a veratily nondestructive technique for multi-element analysis of complex matrices. College Park, Maryland, Univ. Maryland, 1979. (Ph.D. Thesis). (ORO-5173-008),
28. PECEQUILO, B.R.S.; VANDENPUT, G.C.; STOPA, C.R.S.; SUAREZ, A.A. Prompt neutron capture gamma ray analysis of nuclear fuel materials with a pair spectrometer. In: VOGT, J.R.:ed. Nuclear methods in environmental and energy research: proceedings of the 4th international conference on ... held in Columbia. Missouri, April 14-17, 1980. Columbia, Missouri, USAEC, 1980. p.247-57. (CONF-800433). [INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM ENERGIA ATÔMICA]

29. ISHAQ, A.F.M.; ROBERTSON, A.; PRESTWICH, W.V.; KENNETT, T.J.  
Thermal neutron capture in isotopes of nickel. Z. Physik,  
281:365-72, 1977.
30. HELMER, R.G. & PUTMAN, M.H. GAUSS V, a computer program for  
the analysis of gamma-ray spectra from Ge(Li) spectrometers.  
Idaho Falls, Aerojet Nuclear Company, Jan. 1972. (ANCR-1043).
31. VENTURINI, L. & VANDENPUT, G.C. comunicação pessoal.
32. ROUTTI, J.T. BAMPO, a FORTRAN IV program for computer analysis  
of gamma spectra from Ge(Li) detectors, and for other spectra  
with peaks. Berkeley, Calif., Univ. California, Oct. 1969.  
(UCRL-19452).
33. KENNETT, T.J.; ISLAM, M.A.; PRESTWICH, W.V. An investigation of  
the  $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$  reaction. Can. J. Phys., 59:93-108, 1981.
34. Nucl. Data Sheets, 23(2):208, 1978.
35. Nucl. Data Sheets, 21(3):349, 1977,
36. Nucl. Data Sheets, 23(4):487, 1978.
37. VENTURINI, L. Comunicação pessoal.
38. BREEDING and selection methods for seed protein improvement. In:  
INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Seed protein improvement by  
nuclear techniques: proceedings of two research co-ordination  
meetings, held in Baden, Austria, 28 March-1 April 1977. The 2nd  
research meeting on the use of aneuploids for protein improvement  
in wheat, held in Vienna, 26-30 September 1977. Vienna, 1978  
p.411-20. (Annex III).

39. EGGUM, B.O. Evaluation of protein quality and the development of screening techniques. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. New approaches to breeding for improved plant protein: proceedings of a panel meeting on ... held in Rostanga, 17-21 June 1968. Vienna, 1969. p.125-35.
40. HARTWIG, E.E. Breeding soybeans for high protein content and quality. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. New approaches to breeding for improved plant protein: proceedings of a panel meeting on ... held in Rostanga, 17-21 June 1968. Vienna, 1969. p.67-70.