

Alessandra dos Santos Fernandes

ESTUDO DE RADIONUCLÍDEOS PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAL DE
REFERÊNCIA EM MATRIZ FILTRO DE AR

Trabalho de conclusão de curso
apresentado para obtenção da certificação
de Especialista pelo Programa de Pós-
Graduação *Lato Sensu* em Proteção
Radiológica e Segurança de Fontes
Radioativas do Instituto de Radioproteção e
Dosimetria da Comissão Nacional de
Energia Nuclear.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Estela Maria de Oliveira

Rio de Janeiro – Brasil
Instituto de Radioproteção e Dosimetria – Comissão Nacional de Energia Nuclear
2018

T
389
F362e

Fernandes, Alessandra dos Santos

Estudo de Radionuclídeos para preparação de material de referência em matriz filtro de ar /
Alessandra dos Santos Fernandes / Rio de Janeiro: IRD/IAEA, 2018.

X,33f.: il.; tab.; 29 cm.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Estela Maria de Oliveira

Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização (Lato Sensu) em Proteção Radiológica e
Segurança de Fontes Radioativas) – Instituto de Radioproteção e Dosimetria. 2018.

Referências bibliográficas: f. 32-33

1. Material de Referência 2. Filtro de Ar 3. Metrologia de Radionuclídeos 4. Pantógrafo . I. Título

Alessandra dos Santos Fernandes

ESTUDO DE RADIONUCLÍDEOS PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAL DE
REFERÊNCIA EM MATRIZ FILTRO DE AR

Rio de Janeiro, _____ de _____ de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Estela Maria de Oliveira – IRD/CNEN

Prof. Dr. Wanderson de Oliveira Sousa – IRD/CNEN

Prof. Dr. Fernando Barcellos Razuck – IRD/CNEN

O presente trabalho foi desenvolvido no Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear, sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Estela Maria de Oliveira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar comigo o tempo todo, me concedendo saúde, disposição e coragem para seguir em frente;

A minha família tão amada, pela força, incentivo e patrocínio para que eu não desistisse de continuar meus estudos, depois de tantos anos afastada e por acreditarem na minha capacidade muito mais do que eu mesma;

Aos docentes do IRD pela generosidade de dividirem comigo seus vastos conhecimentos e experiências nos assuntos referentes ao curso;

Agradeço também a todos os funcionários do IRD, desde os setores de segurança, portaria, limpeza, secretaria, biblioteca, coordenação, entre outros, pois, não teve um dia que eu chegasse ao curso e não fosse recebida com um bom dia e um sorriso amigável;

Aos chefes do laboratório Nacional Karla de Souza Patrão e Paulo Alberto Lima da Cruz por permitirem que eu realizasse este trabalho em materiais de referência com um assunto de muita importância para a metrologia e para o desenvolvimento do LNMRI;

A Sueli Alexandra de Mesquita do laboratório da DIDOS pela disponibilidade em fazer as medições nos filtros;

Ao Johnny por preparar os coquetéis e por estar sempre presente e disposto a me ajudar na construção desse trabalho;

A Poliana por me acompanhar e fotografar toda parte prática do trabalho e pela generosidade em dividir comigo sua orientadora;

Ao queridíssimo Antônio Eduardo pelas boas dicas nos meus momentos de medo e nervosismo;

Aos meus colegas de classe pela parceria, cumplicidade e momentos agradabilíssimos durante esses 06 meses de curso no IRD, principalmente aos

amigos e parceiros Tayrine, Max e William, não podendo deixar de falar do Gerson e suas deliciosas mesas de café da manhã sempre feitas com muito carinho.

Em especial a minha querida orientadora Prof.^a Dr.^a Estela Maria de Oliveira, pessoa essa que escolhi para me orientar por conta de seu carisma, postura profissional e didática em sala de aula, agradeço também por sua paciência, dedicação e carinho, por sempre estar online aos meus pedidos de ajuda, mesmo durante suas férias, por me fazer entender e me apaixonar por metrologia e materiais de referência. Ela me fez sentir vontade de continuar os estudos e querer embarcar num mestrado. Meu muito Obrigada!!!

“Cada pessoa deve trabalhar para seu aperfeiçoamento e ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

(Marie Curie)

RESUMO

Os ensaios de proficiência são amplamente utilizados para avaliar a capacidade analítica de laboratórios e também como parte dos processos de acreditação. O Programa Nacional de Intercomparação (PNI) é um ensaio de Proficiência que utiliza materiais de referência radioativos nas matrizes solo, vegetação, água e filtro de ar. Este trabalho é um estudo da escolha da composição dos radionuclídeos ideal para ser usada nos filtros de ar a serem produzidos pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI) como materiais de referência para o PNI.

Foram preparados cinco coquetéis compostos por diferentes radionuclídeos escolhidos por suas energias na faixa de 30 a 2000 keV, cada coquetel foi distribuído em três filtros de ar de fibra de vidro com a utilização de um pantógrafo através da técnica de picnômetro, contaminando cada filtro com 19 (dezenove) gotas, totalizando 15 (quinze) amostras de filtros de ar enviados a três laboratórios de espectrometria gama para a escolha da melhor composição a ser utilizada na preparação de material de referência. Os resultados dos laboratórios foram avaliados e comparados com os valores depositados nos filtros. Os radionuclídeos que apresentaram menor variação com o valor teórico e menor interferência espectral foram: ^{241}Am , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{134}Cs e ^{137}Cs . Para escolha desta composição também foi considerado a energia de cada radionuclídeo a fim de obter um filtro padrão que apresente fotopicos bem distribuídos ao longo do espectro.

Palavras-chave: material de referência, filtro de ar, metrologia de radionuclídeos, pantógrafo

ABSTRACT

The proficiency tests are widely used to evaluate the analytical capacity of laboratories and also as part of the accreditation processes. The National Intercomparison Program (PNI) is a Proficiency Test using reference materials radioactive in matrices: soil, vegetation, water and air filter. This work is a study of the choice of composition of radionuclides ideal to be used in air filters to be produced by the National Laboratory of Ionizing Radiation Metrology (LNMRI) as reference materials for PNI.

Five cocktails composed of different radionuclides chosen for their energies in the range of 30 to 2000 keV were prepared, each cocktail was distributed in three glass fiber air filters using a pantograph using the pycnometer technique, contaminating each filter with 19 (nineteen) drops, totaling 15 (fifteen) air filter samples sent to three gamma spectrometry laboratories to choose the best composition to be used in the preparation of reference material. The results of the laboratories were evaluated and compared with the values deposited in the filters.

The radionuclides that presented the lowest variation with the theoretical value and lower spectral interference were: ^{241}Am , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{134}Cs and ^{137}Cs . To choose this composition, the energy of each radionuclide was also considered in order to obtain a standard filter that presents well-distributed photopics along the spectrum.

Keywords: reference material, air filter, radionuclide metrology, pantograph.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Justificativa	13
1.2 Programa Nacional de Intercomparação (PNI)	14
1.3 Objetivo.....	15
1.4 Objetivos Específicos.....	15
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	16
2.1 Materiais de Referência	16
2.2 Comparações Interlaboratoriais	18
2.3 Espectrometria Gama	18
2.4 O Pantógrafo	19
3 METODOLOGIA	20
3.1 Escolha dos radionuclídeos	20
3.2 Escolha das Geometrias	21
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.1 Preparação dos Coquetéis	23
4.2 Deposição dos Coquetéis nos Filtros de Ar	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1 Reprodutibilidade na massa depositada	27
5.2 Escolha da composição ideal para os filtros	27
6 CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Pantógrafo.....	19
Figura 3.1. Filtro simulado de ar.....	21
Figura 3.2. Geometria utilizada para deposição da solução nos filtros de ar.....	21
Figura 4.1. Contaminação artificial dos filtros de ar com auxílio de pantógrafo....	24
Figura 4.2. Picnômetro com coquetel de radionuclídeos.....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição escolhida para cada tipo de filtro de ar preparado.....	20
Tabela 4.1. Composição de cada coquetel preparado	23
Tabela 4.2. Atividade (Bq) dos radionuclídeos depositada nos filtros de ar.	25
Tabela 4.3. Massa (g) dos coquetéis depositados nos filtros de ar.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS

PNI– Programa Nacional de Intercomparação

SI – Sistema Internacional de Unidades

PCI – Programa de Comparação Interlaboratorial

IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria

LNMRI- Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes

MR – Materiais de Referência

MRC – Materiais de Referência Certificados

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

INCQS – Instituto Nacional de Controle e Qualidade em Saúde

1 INTRODUÇÃO

Os exercícios de comparações interlaboratoriais de radioquímica no Brasil são coordenados pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI) por meio do Programa Nacional de Intercomparação de Resultados de Análise de Amostras Ambientais para Determinação de Radionuclídeos (PNI/IRD) (VIANNA *et al*, 1995, 1998; TAUHATA *et al*, 2006). Este programa envia aos usuários duas vezes ao ano amostras de radionuclídeos em várias matrizes, tais como água, solo, vegetação e filtro de ar. Há necessidade de suprir a demanda nacional de materiais de referência (matrizes: solo, vegetação e filtro de ar) a fim de evitar a importação eliminando a demora e os transtornos alfandegários além do alto custo associado a estes materiais. Após analisar as amostras, o usuário remete seus resultados para a coordenação do programa onde são avaliados, sigilosamente, seus desempenhos.

Os programas de ensaios de proficiência foram designados, inicialmente, como uma ferramenta para medir a qualidade dos laboratórios, possibilitando a eles monitorar seus resultados de medição, compará-los com aqueles considerados ‘verdadeiros’, fornecidos pelos provedores de ensaios de proficiência. Também auxiliaria na tomada de ações quando seus resultados ficassem fora dos limites estabelecidos pelo ensaio de proficiência, ou seja, quando tivessem um desempenho insatisfatório (BOLEY *et al*, 2001).

Ensaio de proficiência é o uso de comparações interlaboratoriais com o objetivo de determinar o desempenho de laboratórios para ensaios ou medições, monitorando seus desempenhos contínuos (ABNT, 2017).

1.1 Justificativa

A Poluição Radioativa ou Nuclear é considerada o pior tipo de poluição, sendo a mais perigosa para o planeta. São geradas por substâncias radioativas podendo ser naturais ou artificiais. Alguns materiais radioativos presentes na atmosfera são provenientes de testes nucleares (*Fallout*), principalmente os realizados entre 1945 e 1980, afetando a atmosfera e ambientes aquáticos. Esses produtos precipitaram em grande quantidade por ocasião dos testes, mas até hoje podem ser medidos

em qualquer localidade do mundo. Alguns radionuclídeos provenientes dessa fissão do núcleo de urânio e plutônio (componentes das bombas) possuem meia vida longa e se dispersaram por toda a superfície da terra, como por exemplo: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{85}Kr e ^{129}I (TAUHATA *et al*, 2014).

No Brasil existem algumas instalações nucleares com possibilidade de ocorrência de acidentes também liberando radionuclídeos para o meio ambiente. Essas instalações coletam amostras para a monitoração da qualidade do ar, sendo muito importante esta ação para a proteção da saúde pública. Para este monitoramento alguns laboratórios coletam amostras de ar utilizando filtros para determinação de radionuclídeos presentes nos particulados retidos nos mesmos. Os laboratórios que realizam tal monitoramento devem possuir experiência e credibilidade em suas determinações. Para tanto os laboratórios devem participar de ensaios de proficiência, não só para avaliar o desempenho dos laboratórios, mas também para validar métodos de análise e amostras de referência. Dessa forma, o Programa Nacional de Intercomparação – PNI necessita disponibilizar esta matriz filtro de ar em pelo menos uma das rodadas ao ano.

A composição dos radionuclídeos presentes no filtro de ar deverá ser estudada para que o LNMRI possa definir as características do material de referência e passar a produzi-lo rotineiramente para uso nos ensaios de proficiência.

1.2 Programa Nacional de Intercomparação (PNI)

O PNI é um programa de avaliação de desempenho de laboratórios (Ensaio de Proficiência) executado por intermédio de comparações interlaboratoriais de resultados de análises de radionuclídeos em amostras ambientais, de acordo com a ABNT ISO/IEC 17043 e ABNT ISO/IEC 13528.

Este Programa é promovido, coordenado e conduzido pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes, LNMRI.

As matrizes usadas nas amostras do Programa são: filtro de ar, solo, vegetação e água.

Os participantes realizam as análises e retornam seus resultados para a coordenação do Programa para avaliação estatística e de desempenho analítico. Relatórios confidenciais são preparados e enviados para cada laboratório.

1.3 Objetivo

Estudar quais radionuclídeos emissores gama deverão compor o filtro de ar medido na espectrometria gama sem interferência de efeitos soma, efeito soma X- γ ou interferências espectrais.

1.4 Objetivos Específicos

- Implantar o uso do pantógrafo para contaminação artificial dos filtros de forma homogênea, sem a necessidade da marcação com caneta nos mesmos;
- Testar a geometria hexagonal para deposição dos coquetes de radionuclídeos;
- Avaliar as diferentes composições de radionuclídeos, pois a composição com menor interferência será utilizada para preparo de filtro de ar (material de referência) a ser disponibilizado no Programa Nacional de Intercomparação – PNI.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais de Referência

A validação de métodos de análise, tanto na indústria como na área de pesquisa, se tornou extremamente importante. Com isso é fundamental que estes resultados sejam coerentes e confiáveis. O ideal é que os resultados obtidos possam ser comparados com um valor de referência conhecido e bem estabelecido, de preferência com a mesma matriz que a amostra, é neste ponto que entram os Materiais de Referência (MR), que dão suporte às medições relacionadas à composição química, biológica, clínica, física, entre outras áreas.

Os MR também podem ser classificados por tipos, a saber:

- Substâncias puras caracterizadas para pureza química e/ou traços de impureza.
- Soluções padrão e misturas gasosas, geralmente preparadas gravimetricamente a partir de substâncias puras e usadas para fins de calibração.
- Materiais de referência físico-químicos caracterizados para propriedades físicas tais como ponto de fusão, viscosidade e densidade óptica.
- Objetos ou artefatos de referência caracterizados para propriedades funcionais, tais como sabor, odor, octanagem, ponto de fulgor e dureza.
- Materiais de referência em matrizes, caracterizados por meio do conhecimento de valores de propriedades de componentes químicos principais, secundários ou elementos-traço.

Tais materiais podem ser preparados a partir de matrizes contendo os componentes de interesse, ou por meio da preparação de misturas sintéticas (spiked samples).

A escolha do MR adequado é essencial para garantir o resultado de uma análise. Na ABNT ISO Guia 30: 2016 estão definidas duas classes de materiais, os materiais de referência (MR) e os materiais de referência certificados (MRC). O MR é um material suficientemente homogêneo e estável com respeito a uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido como sendo adequado para o seu uso pretendido em um processo de medição (ABNT, 2017).

Os MRC podem ser utilizados para calibração de equipamentos, validação de métodos, verificação de exatidão, precisão, repetitividade e reprodutibilidade, gráficos de controle metrológico (cartas), cálculos de incerteza de medição, manutenção da rastreabilidade e controle de qualidade.

A utilização e produção de um MRC podem ser consideradas de importância estratégica para um país, isso porque a qualidade dos produtos exportados deve seguir rigorosas especificações técnicas, que por sua vez podem ser verificadas através do uso de MRC em uma ou várias etapas do processo (DANTAS, 2014).

Um dos itens da norma ISO 9000, que certifica o setor produtivo, é a normalização metrológica e a utilização de materiais de referência com rastreabilidade reconhecida internacionalmente.

No Brasil já existem várias classes de MRC sendo produzidos por laboratórios e instituições reconhecidos, porém nenhum deles é radioativo:

CETEM – Bauxita; Minério e Concentrado de sulfetos de cobre;

IPT – Aços; Ferros fundidos; Metais puros; Ligas de cobre; Refratários; Minérios;

CENA – Café;

IPEN – Mexilhão, Peixe;

SENAI – Proteína bruta; Lipídeos; Resíduo mineral fixo;

INCQS – Aflatoxinas em amendoim, Ocratoxina A em café torrado e Beta-lactâmico em leite cru;

Um material de referência deve ser produzido de acordo com um sistema de qualidade reconhecido, ou seja, que tenha sido auditado e tenha recebido um reconhecimento de terceira parte. Para tanto, o laboratório produtor de um MRC deve seguir o disposto na norma ABNT ISO/IEC 17034 e possuir um sistema de gestão da qualidade implementado segundo a norma ABNT ISO/IEC 17025, isto é importante para as etapas de preparo do material, estudos de homogeneidade e estabilidade, caracterização e atribuição do valor de propriedade, manuseio e estocagem. O laboratório deve disponibilizar os certificados de acordo com a ABNT ISO Guia 31 e também relatórios de apoio, abrangendo a caracterização, certificação e procedimentos estatísticos, em conformidade com a ABNT ISO Guia 35.

2.2 Comparações Interlaboratoriais

A necessidade dos laboratórios nas áreas de ensaios e calibração de encontrarem uma ferramenta que os auxiliassem nas avaliações dos resultados produzidos, garantindo confiabilidade e credibilidade em seus processos, fez com que os programas de comparações interlaboratoriais (PCI) surgissem. Para um PCI ser desenvolvido é necessário um provedor qualificado que atenda as demandas geradas por laboratórios, e que seja acreditado garantindo a confiabilidade dos resultados a seus clientes. No Brasil o INMETRO designou ao LNMRI/IRD a condução das ações de metrologia das radiações ionizantes e a responsabilidade de manter os padrões nacionais e padronização das grandezas relativas às radiações ionizantes do Sistema Internacional de Unidades (SI), disseminando-as aos diferentes segmentos demandantes de serviços metrológicos (competências de laboratório nacional) (IRD, 2004).

2.3 Espectrometria Gama

A espectrometria gama é um método muito utilizado para determinação de radionuclídeos emissores gama devido à rapidez de execução e versatilidade em relação à geometria da amostra, precisão e exatidão satisfatórias. Os detectores disponíveis para espectrometria são os de NaI(Tl) e HPGe (Germânio hiperpuro).

A excelente resolução em energia dos detectores HPGe torna-os a escolha ideal (em relação aos detectores usados em espectrometria gama) para a identificação de radionuclídeos em espectros complexos, apesar de exibirem eficiências de detecção inferiores às dos detectores NaI(Tl).

2.3.1 Determinação da Atividade (Bq)

Na determinação da Atividade faz-se uso de uma curva de eficiência associando o número de contagens registradas para cada energia com o número de radiações emitidas pela amostra com esta energia por unidade de tempo, de acordo com a equação 2.1.

$$A_i = \frac{S}{\varepsilon_i \cdot P_{x,\gamma} \cdot T} \quad (2.1)$$

Em que:

A_i Atividade da fonte no instante da medição (Bq)

S área líquida do pico

$P_{x,\gamma}$ é a intensidade de emissão X ou gama para esta energia

ε_i é a eficiência do detector para radiação de energia E_i

T é o tempo de contagem

2.4 O Pantógrafo

O pantógrafo é um instrumento composto de quatro réguas dispostas sob forma de paralelogramo articulado, conforme mostra figura 2.1, que permite reproduzir mecanicamente uma geometria igual à original, porém, sendo usado neste caso para permitir a deposição das gotas do coquetel de maneira homogênea e uniforme em local específico seguindo o padrão da geometria escolhida, conforme esquema mostrado na figura 3.2.



Figura 2.1. Pantógrafo.

3 METODOLOGIA

Para a confecção dos filtros foram escolhidos diversos radionuclídeos a serem adicionados em cinco soluções (coquetéis-mistura de radionuclídeos) padronizadas para contaminação artificial (técnica “Spiked Sample”) em determinadas posições dos filtros com o auxílio de um pantógrafo. A fim de facilitar a distribuição uniforme dos radionuclídeos, a solução (coquetel-mistura) foi adicionada no filtro em determinados pontos sem a necessidade de fazer marcações com caneta (DE FELICE *et al*, 2010).

3.1 Escolha dos radionuclídeos

Para a preparação dos coquetéis, foram escolhidos alguns radionuclídeos pela energia de cada emissão gama cobrindo a faixa de 30 a 2000 keV e visando um estudo das interferências de efeito soma, efeito soma X – γ e espectrais. Além disso, a escolha dos radionuclídeos para serem adicionados aos filtros também se deu levando-se em consideração os radionuclídeos que estão presentes no ar oriundos de fissão nuclear, sendo estes de massa atômica em torno de 60 e 140.

A tabela 3.1 mostra as atividades aproximadas escolhidas para a composição de cada tipo de filtro.

Tabela 3.1. Composição escolhida para cada tipo de filtro de ar preparado.

Filtro	ATIVIDADE TOTAL(Bq)								
	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	⁵⁴ Mn	²⁴¹ Am	¹⁵² Eu	⁵⁷ Co	¹³⁴ Cs	¹³³ Ba	⁶⁵ Zn
A	70	50	40	01	---	---	---	---	---
B	90	60	---	---	35	20	---	---	---
C	90	120	---	---	70	03	35	---	---
D	50	20	40	1,5	---	---	---	50	---
E	45	35	40	1,5	---	---	---	---	15

3.2 Escolha das Geometrias

Os filtros simulados de ar escolhidos foram produzidos com fibra de vidro circular de 47 mm de diâmetro, com diâmetro ativo de 34 mm, conforme figura 3.1, devido a esta ser a geometria normalmente utilizada para a monitoração do ar nos laboratórios que realizam tal análise. Para cada coquetel foram preparados três filtros de ar.



Figura 3.1. Filtro simulado de ar.

Foi escolhida a geometria hexagonal para deposição das gotas devido a dispersão nessa geometria ser equivalente a um círculo ativo uniforme (DE FELICE *et al*, 2010). A figura 3.2 apresenta a geometria utilizada.

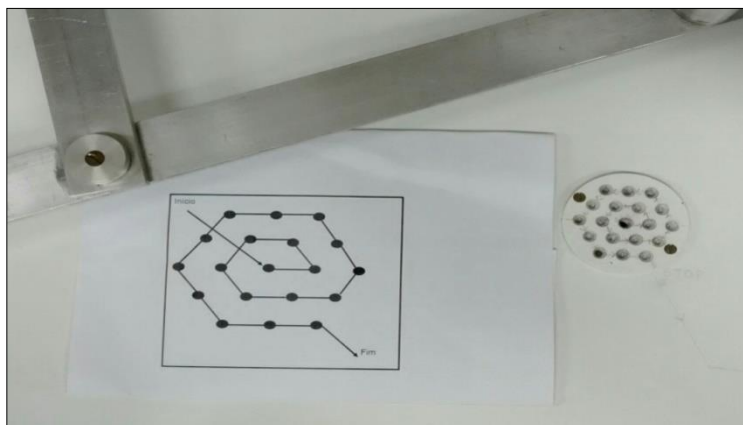


Figura 3. 2. Geometria utilizada para deposição da solução nos filtros de ar.

Para deposição dos coquetéis nos filtros, foi utilizado o pantógrafo (figura 2.1) confeccionado pela Engenharia Mecânica do IRD, onde se faz necessário a

participação de duas pessoas, sendo um operador posicionado em uma das extremidades do pantógrafo direcionando o ponto fixo no local exato de deposição de cada gota do coquetel por meio da geometria hexagonal, mostrada na figura 3.2, orientando este objeto de maneira que inicie no furo central e faça uma trajetória em forma espiral de dentro para fora da geometria, enquanto o segundo operador fica na outra extremidade depositando as gotas no filtro, sem a necessidade de marcar os filtros com caneta, e realizando a pesagem diferencial (De Felice, 2009).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos Coquetéis

Os coquetéis foram preparados por gravimetria, por pesagem diferencial, utilizando o método do picnômetro (CAMPION, 1975; LOURENÇO e BOBIN, 2015) em uma balança micro analítica Mettler Toledo modelo XP-56. As atividades de cada coquetel e suas incertezas associadas estão descritas na tabela 4.1, com data de referência 16 de julho de 2018. As soluções-mãe dos radionuclídeos utilizadas na composição dos coquetéis foram calibradas pelo laboratório de Metrologia de Radionuclídeos do LNMRI.

Tabela 4.1. Composição de cada coquetel preparado.

ATIVIDADE (Bq/g) – Data de referência: 16/07/2018						
Coquetel	69L18	70 L18	71 L18	72 L18	73 L18	Incerteza U (%)
¹³⁷ Cs	369,068	503,625	502,887	270,180	236,206	2,7
⁶⁰ Co	213,957	294,093	572,530	85,432	265,111	0,88
⁵⁴ Mn	203,766	---	---	219,676	209,999	1,2
²⁴¹ Am	6,532	---	---	7,509	8,430	1,6
¹⁵² Eu	---	166,478	430,697	---	---	1,7
⁵⁷ Co	---	104,817	16,300	---	---	1,6
¹³⁴ Cs	---	---	180,568	---	---	1,8
¹³³ Ba	---	---	---	326,421	---	1,0
⁶⁵ Zn	---	---	---	---	94,841	1,6

4.2 Deposição dos Coquetéis nos Filtros de Ar

Os coquetéis preparados pelo laboratório de Preparação de Fontes do LNMRI foram adicionados a cada filtro gravimetricamente, por pesagem diferencial, utilizando o método do picnômetro (CAMPION, 1975; LOURENÇO e BOBIN, 2015), em uma balança Mettler Toledo modelo AX-205. Cada coquetel foi distribuído em três filtros com 19 (dezenove) gotas (cada gota com massa aproximada de 0,01g)

totalizando 0,190 g da solução em cada filtro, com a utilização de um pantógrafo, conforme figura 4.1.



Figura 4.1. Contaminação artificial dos filtros de ar com auxílio de pantógrafo.

Cada filtro foi posicionado em uma placa fixada abaixo do local de adição da solução. A deposição foi realizada com picnômetro, como mostra figura 4.2, a partir do ponto central seguindo o esquema de deposição em espiral até a 19ª gota.

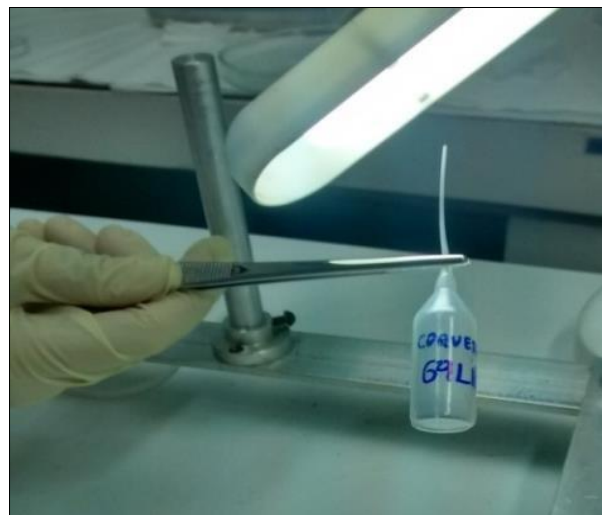


Figura 4.2. Picnômetro com coquetel de radionuclídeos.

Determinou-se a atividade de cada radionuclídeo adicionado pela equação 4.1 e as atividades de deposição calculadas são apresentadas na tabela 4.2. A tabela 4.3 apresenta as massas dos coquetéis que foram adicionadas nos filtros.

$$A_d = m \cdot A_r \quad (4.1)$$

Em que:

A_d = Atividade depositada do radionuclídeo

m = Massa do coquetel depositada nos filtros

A_r = Atividade em Bq do radionuclídeo

Tabela 4.2. Atividade (Bq) dos radionuclídeos depositados nos filtros de ar.

ATIVIDADE (Bq) – Data de referência: 16/07/2018										
Tipo	Nº Filtro	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	⁵⁴ Mn	²⁴¹ Am	¹⁵² Eu	⁵⁷ Co	¹³⁴ Cs	¹³³ Ba	⁶⁵ Zn
A	02F18	64,542	37,417	35,635	1,618	---	---	---	---	---
	03F18	86,528	50,162	47,773	1,531	---	---	---	---	---
	04F18	44,749	25,142	24,707	0,792	---	---	---	---	---
B	05F18	120,361	70,285	---	---	39,787	25,050	---	---	---
	06F18	134,498	78,540	---	---	44,460	27,992	---	---	---
	07F18	108,038	63,089	---	---	35,713	22,485	---	---	---
C	09F18	93,824	106,817	---	---	80,355	3,041	33,688	---	---
	10F18	94,452	107,532	---	---	80,893	3,061	33,914	---	---
	12F18	94,482	107,567	---	---	80,919	3,062	33,925	---	---
D	13F18	53,868	17,033	43,799	1,497	---	---	---	65,082	---
	14F18	50,289	15,901	40,888	1,398	---	---	---	60,757	---
	15F18	51,769	16,370	42,092	1,439	---	---	---	62,545	---
E	17F18	44,213	49,623	39,308	1,578	---	---	---	---	17,752
	19F18	43,034	48,301	38,260	1,536	---	---	---	---	17,279
	20F18	45,243	50,779	40,223	1,615	---	---	---	---	18,166

Tabela 4.3 Massa (g) dos coquetéis depositados nos filtros de ar.

Tipo	Nº Filtro	Massa (g)
A	02F18	0,17488
	03F18	0,23445
	04F18	0,12125
B	05F18	0,23899
	06F18	0,26706
	07F18	0,21452
C	09F18	0,18657
	10F18	0,18782
	12F18	0,18788
D	13F18	0,19938
	14F18	0,18613
	15F18	0,19161
E	17F18	0,18718
	19F18	0,18219
	20F18	0,19154

Após o preparo dos filtros, os mesmos foram colocados para secar por 24 h sobre uma bancada do laboratório em área reservada (temperatura da sala em torno de 19 – 21° C) e em seguida foram enviados junto com formulários para resposta das análises de espectrometria gama (Anexo I) aos seguintes laboratórios:

- DIDOS – Laboratório de Bioanálise in Vitro
- DIMET – Laboratório de Materiais de Referência
- DIRAD – Laboratório Ambiental

Junto com os filtros foram enviados também um filtro em branco e outro filtro padrão com certificado de calibração. O filtro padrão foi fornecido pela ERA a Waters Company.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Reprodutibilidade na massa depositada

Na pesagem dos dois primeiros tipos de filtro foram observadas fontes de estática nas luvas e borda do suporte do filtro, fazendo com que a gota depositada pelo picnômetro sofresse uma atração causando em alguns pontos a deposição de mais de uma gota. A partir do terceiro tipo de filtro, a ponta do capilar do picnômetro foi cortada a fim de diminuir a interferência da estática. Dessa forma, nos filtros tipo C, D e E as massas adicionadas apresentaram menor taxa de variação.

5.2 Escolha da composição ideal para os filtros

Devido à interrupção no fornecimento de nitrogênio líquido ao IRD, dois laboratórios não tiveram tempo hábil para realizar as medições devido ao grande volume de análises a serem realizadas. Somente um laboratório conseguiu analisar as amostras em tempo suficiente para a conclusão deste trabalho.

Resultados apresentados pelo laboratório:

Filtro 03F18

Nuclídeo	Valor de referência (Bq)	Análise 1 (Bq)	Análise 2 (Bq)	Análise 3 (Bq)	Média	Diferença (%)
Cs-137	86,528	81,06	81,44	80,2	80,90	6,50
Co-60	50,162	49,02	48,53	43,78	47,11	6,08
Mn-54	47,773	35,27	35,21	34,93	35,14	26,45
Am-241	1,531	1,34	1,38	1,28	1,33	12,91

Filtro 06F18

Nuclídeo	Valor de referência (Bq)	Análise 1 (Bq)	Análise 2 (Bq)	Análise 3 (Bq)	Média	Diferença(%)
Cs-137	134,498	128,8	128,3	130,2	129,10	4,01
Co-60	78,54	77,2	75,8	76,94	76,65	2,41
Eu-152	44,46	38,16	34,74	40,61	37,84	14,90
Co-57	27,992	8,32	8,57	8,18	8,36	70,15

Filtro 10F18

Nuclídeo	Valor de referência	Análise 1 (Bq)	Análise 2 (Bq)	Análise 3 (Bq)	Média	Diferença(%)
Cs-137	94,452	91,58	92,14	91,48	91,73	2,88
Co-60	107,532	108,1	107,3	107	107,47	0,06
Cs-134	33,914	32,42	32,99	32,91	32,77	3,36
Eu-152	80,893	71,49	74,02	73,61	73,04	9,71
Co-57	3,061	0,75	0,98	0,99	0,91	70,38

Filtro 14F18

Nuclídeo	Valor de referência (Bq)	Análise 1 (Bq)	Análise 2 (Bq)	Análise 3 (Bq)	Média	Diferença (%)
Cs-137	50,289	49,07	48,91	49,15	49,04	2,48
Co-60	15,901	15,68	16,12	15,85	15,88	0,11
Mn-54	40,888	30,87	31,54	31,06	31,16	23,80
Am-241	1,398	1,59	1,65	1,64	1,63	-16,36
Ba-133	60,757	40,47	40,17	40,36	40,33	33,62

Filtro 19F18

Nuclídeo	Valor de referência (Bq)	Análise 1 (Bq)	Análise 2 (Bq)	Análise 3 (Bq)	Média	Diferença (%)
Cs-137	43,034	41,59	41,82	42,8	42,07	2,24
Co-60	48,301	47,29	48,01	48,25	47,85	0,93
Mn-54	38,26	29,14	29,48	29,4	29,34	23,31
Am-241	1,536	1,47	1,36	1,41	1,41	7,99
Zn-65	17,279	18,33	17,95	18,72	18,33	-6,10

O laboratório indicou que nos filtros que estavam presentes o ^{57}Co e o ^{152}Eu , houve dificuldade na determinação da atividade do ^{57}Co . Como o fotopico de 122,061 keV do ^{57}Co é muito próximo do 121,7817 keV do ^{152}Eu ocorreu a sobreposição dos fotopicos, não permitindo a separação.

Pelos resultados apresentados pelo laboratório, verifica-se que:

- ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{137}Cs são radionuclídeos de fácil identificação e quantificação.
- ^{133}Ba e ^{54}Mn são radionuclídeos que apresentam certa dificuldade na determinação.

- ^{65}Zn apesar de não apresentar dificuldade para ser quantificado, não será utilizado, pois o ^{134}Cs possui linhas de energia coincidentes com as do ^{65}Zn e de melhor quantificação.
- ^{152}Eu por apresentar muitos fotopicos e por atrapalhar na identificação do ^{57}Co não será utilizado. Porém o ^{57}Co será utilizado por apresentar fotopico bem intenso na região de 122 keV.
- ^{134}Cs além de apresentar boa identificação e quantificação, possui vários fotopicos ao longo do espectro, podendo ser usado em substituição a diversos radionuclídeos.
- ^{241}Am é um radionuclídeo que possui um gama em torno de 59 keV podendo ser usado para cobrir a faixa do espectro em baixa energia.

6 CONCLUSÃO

Para a escolha da melhor composição foi considerado:

- Disponibilidade de padrões na Metrologia de Radionuclídeos;
- Radionuclídeos possíveis de estarem presentes na atmosfera oriundos de acidentes ou por testes com artefatos nucleares;
- Energias e intensidades gama de cada radionuclídeo para cobrir a faixa de 30 a 2000 keV.

Conclui-se então que a melhor composição a ser usada será: ^{57}Co , ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{137}Cs e ^{241}Am .

O resultado foi satisfatório visto que foi possível montar uma composição capaz de atender a necessidade dos laboratórios para monitoração do ar que não causasse interferências espectrais nem efeitos soma com uma faixa de energia bem distribuída ao longo do espectro, facilitando o uso do filtro como material de referência para o levantamento da curva de eficiência nos laboratórios que utilizam o método de espectrometria gama.

Ao contaminar artificialmente 15 (quinze) filtros de ar com 05 (cinco) diferentes composições de radionuclídeos, conclui-se que é possível a deposição de quantidades reprodutivas, desde que a interferência do efeito de estática seja minimizada.

A metodologia usada mostrou-se eficaz e será aplicada na produção de quantidades maiores de filtros de ar, de forma que os mesmos sejam agrupados em lotes, com atividades e massas aproximadas para serem submetidos à comparação interlaboratorial definindo desta forma o valor de referência para cada lote pela média das atividades depositadas nos filtros.

A fim de melhorar a reprodutibilidade da posição e massas das gotas nos próximos filtros a serem preparados, será necessária atenção especial aos seguintes itens:

- Aterrar eletricamente o pantógrafo evitando a coleta de carga eletrostática em diferentes pontos da deposição e nas próprias gotas;
- Pressionar o corpo do picnômetro com pressão e velocidade reprodutível (mesmo operador);

- Controlar a temperatura do laboratório (19-21 °C), evitando luz solar no picnômetro;
- Controlar umidade do laboratório (55-80 % UR);
- Evitar a formação de bolhas de ar no capilar do picnômetro.

Trabalhos Futuros

Como melhoria para o presente trabalho, sugere-se que sejam preparados filtros de ar com a composição de radionuclídeos levantada por este trabalho em quantidade suficiente para participação de uma comparação interlaboratorial para certificação dos filtros.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). ABNT ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2017.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). ABNT ISO/IEC 17034: Requisitos gerais para competência de produtores de material de referência. Rio de Janeiro, 2017.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). ABNT ISO/IEC 17043: Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, 2017 (versão corrigida da versão 2011).

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). ABNT ISO GUIA30: Materiais de referência – Termos e definições selecionados. Rio de Janeiro, 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). ABNT ISO GUIA 31: Materiais de referência – Conteúdo de Certificados, rótulos e documentação associada. Rio de Janeiro, 2017.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). ABNT ISO GUIA 35: Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação. Rio de Janeiro, 2012.

BOLEY, N. P; BIEVRE, P. D; TAYLOR, P. D. P; ULDALL, A. Requirements vs acceptability in proficiency testing schemes and other interlaboratory comparisons. Accreditation and Quality Assurance, Springer-Verlag, 2001.

CAMPION, P. J. Procedures for Accurately Diluting and Dispensing Radioactive Solutions. Monographie BIPM-I, 1975.

DANTAS, V. D. B. Produção de solo radioativo candidato a material de referência para análises química de urânio e tório. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 2014.

DE FELICE, P., Preparation of simulated air filters for the IAEA-CU-2009-04 ALMERA proficiency test on the determination of gamma emitting radionuclides - 6° ALMERA COORDINATION MEETING - Budapest, 23-25 November 2009

DE FELICE, P.;CECCATELLI, A.; FAZIO, A. Development of simulated air filters gamma-ray spectrometry proficiency testing.Applied Radiation and Isotopes, vol. 68, p.1240-1246, 2010.

DE SOUZA, P. S. Produção de amostras de vegetação contendo radionuclídeos emissores gama para participar de programas interlaboratoriais. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 2016.

IRD, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Relatório anual de 2004, 64f. Rio de Janeiro, 2004.

LOURENÇO, V.; BOBIN, C. Weighing uncertainties in quantitative source preparation for radionuclide metrology.Metrologia, vol. 52, p. S18–S29, 2015.

TAUHATA, L.; OLIVEIRA, A.; OLIVEIRA, J.; CLAIN, A.F.; VIANNA, M.;FERREIRA, A.;BRAGANÇA, M. J. C.; de FARIA, R.Q. The Brazilian National Intercomparison (PNI/IRD/CNEN): evaluation of 15 years of data. Journal of Environmental Radioactivity Applied, vol. 86, p. 384-390, 2006.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; PRINZIO, R. DI; PRINZIO, M. A. R. R. DI, *Fundamentos de Radioproteção e Dosimetria*, 10ª revisão, abril/2014 – Rio de Janeiro- IRD/CNEN.

VIANNA, M. E.; TAUHATA, L.; CONCEIÇÃO, C.C.S.; OLIVEIRA, A.; OLIVEIRA, J.; CLAIN, A.F.; GARCIA, L.C. Quality of radionuclide analysis in environmental samples. The Science of Total Environmental, vol.173/174, p.15-18, 1995.

VIANNA, M.E.; TAUHATA, L.; CLAIN, A.F.; FERREIRA, A.; OLIVEIRA, A.; OLIVEIRA, J. Analysis of Brazilian Intercomparison program data from 1991 to 1995 of radionuclide determination in environmental samples. Applied Radiation and Isotopes, vol.49, p.1463-1466, 1998.