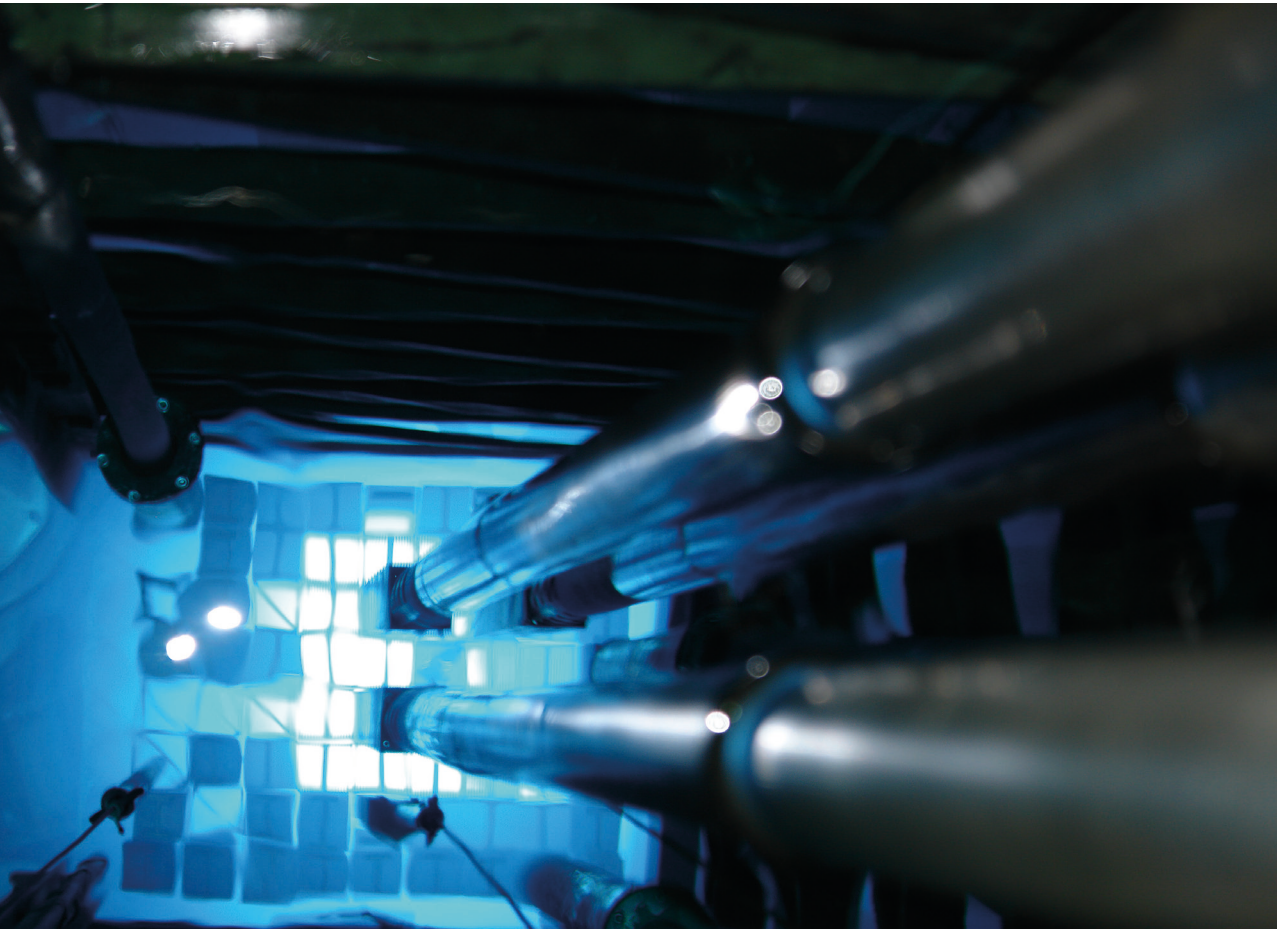


Paulo Sergio Cardoso Da Silva  
Guilherme Soares Zahn  
Francisco De Assis Souza  
organizadores

# CONTRIBUIÇÕES DO REATOR IEA-R1 PARA A PESQUISA NUCLEAR

WARP2: II Workshop Anual do Reator de Pesquisas



CONTRIBUIÇÕES DO  
REATOR IEA-R1 PARA A  
PESQUISA NUCLEAR

*Conselho editorial*

André Costa e Silva

Cecilia Consolo

Dijon de Moraes

Jarbas Vargas Nascimento

Luis Barbosa Cortez

Marco Aurélio Cremasco

Rogério Lerner

**Blucher** Open Access

PAULO SERGIO CARDOSO DA SILVA  
GUILHERME SOARES ZAHN  
FRANCISCO DE ASSIS SOUZA  
(organizadores)

CONTRIBUIÇÕES DO  
REATOR IEA-R1 PARA A  
PESQUISA NUCLEAR  
WARP2: II Workshop Anual do  
Reator de Pesquisas

21 e 22 de novembro de 2019  
Centro do Reator de Pesquisas  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

2022

*Contribuições do Reator IEA-R1 para a Pesquisa Nuclear*

*WARP2: II Workshop Anual do Reator de Pesquisas*

© 2022 Paulo Sergio Cardoso da Silva, Guilherme Soares Zahn e Francisco de Assis Souza

Editora Edgard Blücher Ltda.

*Publisher* Edgard Blücher

*Editor* Eduardo Blücher

*Coordenação editorial* Jonatas Eliakim

*Produção editorial* Thaís Costa

*Diagramação* Taís do Lago

*Capa* Laércio Flenic

---

# Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar  
04531-934 – São Paulo – SP – Brasil  
Tel 55 11 3078-5366  
contato@blucher.com.br  
www.blucher.com.br

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed.  
do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*,  
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer  
meios, sem autorização escrita da Editora.

---

Todos os direitos reservados pela Editora  
Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Angélica Ilacqua CRB-8/7057

---

Workshop anual do reator de pesquisas (2. : 2019 :  
São Paulo)  
Contribuições do reator IEA-R1 para a pesquisa  
nuclear WARP 2 / organizado por Paulo Sergio Cardoso  
da Silva, Guilherme Soares Zahn, Francisco de Assis  
Souza. -- São Paulo : Blucher, 2022.  
478 p : il.  
21 e 22 de novembro de 2019 - Centro do Reator de  
Pesquisas  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Bibliografia  
ISBN 978-65-5550-147-6 (impresso)  
ISBN 978-65-5550-148-3 (eletrônico)  
1. Pesquisa nuclear 2. Física nuclear I. Título II. Silva,  
Paulo Sergio Cardoso da III. Zahn, Guilherme Soares IV.  
Souza, Francisco de Assis IV. IPEN

21-5617

CDD 539.7

---

Índices para catálogo sistemático:

1. Pesquisa nuclear

*COMITÊ ORGANIZADOR*

Paulo Sergio Cardoso da Silva

Guilherme Soares Zahn

Francisco de Assis Souza

*COMITÊ CIENTÍFICO*

Paulo Sergio Cardoso da Silva

Guilherme Soares Zahn

Francisco de Assis Souza

Frederico Antônio Genezini

*APOIO*

O Comitê Organizador agradece o apoio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), do Departamento de Ensino do IPEN e da Marinha do Brasil, para a realização do II Workshop Anual do Reator de Pesquisas.



# APLICAÇÕES DA ANÁLISE POR ATIVACÃO NEUTRÔNICA PARA DETERMINAÇÕES MULTIELEMENTARES EM DIFERENTES MATERIAIS

*Maria José A. Armelin*

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo – SP  
marmelin@ipen.br

## RESUMO

Neste trabalho é mostrado como INAA pode ser utilizada com sucesso para a solução de problemas analíticos que foram solicitados ao LAN (Laboratório de Análise por Ativação). Num primeiro caso, mostrou-se o desempenho da INAA como uma “técnica de referência”: 1) os valores das concentrações de As, Cd, Cr e Se, obtidos por INAA para fertilizantes minerais serviram como referência para checar os valores de concentrações obtidos pelo procedimento desenvolvido para determinar esses elementos por GF AAS e ICP OES nos mesmos fertilizantes; 2) os valores das concentrações de Au em carvão, obtidos por INAA serviram para avaliar a exatidão do procedimento de extrações em meio etanólico e alcalino do complexo  $\text{Au}(\text{CN})_3$  do carvão ativado e posteriormente a determinação do Au por meio da espectrometria de absorção atômica de chama. Em outros casos, INAA

foi aplicada para avaliar a eficiência de purificação da “Técnica de Refinamento Zonal” empregada para a purificação de cristais para serem utilizados como detectores de radiação X e gama e, também para avaliar a incorporação de nano partículas de Ag em cateter. Além do que mostrou ser uma opção para análise multielementar em matrizes orgânicas.

## 1. INTRODUÇÃO

A análise por ativação com nêutrons foi descoberta em 1936, quando Hevesy e Levi verificaram que amostras contendo certos elementos de terras raras se tornavam altamente radioativas após serem expostas a uma fonte de nêutrons [1,2]. A partir dessa observação e, com o aprimoramento dos sistemas de detecção de radiação, o surgimento dos detectores de Ge hiperpuro, tem-se a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) que vem sendo aplicada atualmente. Esta é uma técnica analítica multielementar que se baseia na interação de um dado material com nêutrons, seguida da medição da radioatividade induzida.

No caso deste estudo considera-se a radiação gama, portanto a reação nuclear:  $(n,\gamma)$ . Sendo assim, a sensibilidade da INAA está relacionada com a intensidade do fluxo de nêutrons incidente (reator IEA-R1); abundância isotópica do nuclídeo de interesse; probabilidade de ocorrência da interação com nêutrons medida pela secção de choque para a reação; eficiência do detector para a medida da radiação gama; meia-vida e energia característica do radionuclídeo formado. Todos estes parâmetros permitem que a INAA seja uma técnica analítica muito sensível e específica para muitos elementos nas mais diversas matrizes. Esta característica faz com que a INAA seja considerada uma “técnica de referência” quando novos procedimentos estão sendo desenvolvidos ou quando outras técnicas analíticas produzem resultados que não estão de acordo com o esperado [1].

Tendo em vista o que foi exposto o objetivo deste trabalho foi mostrar o desempenho do Laboratório de Análise por Ativação do IPEN-SP (LAN) para solucionar alguns problemas analíticos que foram solicitados por pesquisadores de outros laboratórios. Em alguns desses casos, os materiais analisados foram: 1) fertilizantes minerais e orgânicos, por solicitação do IQUSP, EMBRAPA e LANAGRO; 2) carvão ativado, determinação de Au, por parte do IQUSP.

Por ser uma técnica não destrutiva, requerer pequena quantidade de amostra e, por conseguinte, o mínimo de manipulação dessa amostra, o LAN é regularmente solicitado pelo laboratório de crescimento e purificação de cristais – IPEN, para participar de vários estudos para avaliar a eficiência de purificação da “Técnica de



Refinamento Zonal” empregada para a purificação de cristais para serem utilizados como detectores de radiação X e gama [3]. Outro estudo recente, solicitado pelo laboratório de processamento e modificação de polímeros por irradiação – IPEN, avaliou o nível de incorporação de nanopartículas de Ag em cateter de poliuretano revestido com óxido de titânio.

## 2. ESTUDOS REALIZADOS

No primeiro caso são listados alguns estudos em que os resultados obtidos por INAA serviram como referência para avaliar o desempenho de novos procedimentos analíticos. No outro caso INAA foi aplicada para análise de alguns materiais em que a quantidade de amostra disponível era muito pequena ou que a matriz seja muito complexa.

### 2.1. Resultados de INAA como “referência”

#### 2.1.1. Análise de Fertilizantes minerais e orgânicos

As determinações elementares em fertilizantes minerais apresentam um grande desafio analítico devido às variações e complexidade dos constituintes do material uma vez que são fabricados com matérias primas de fontes diversas, desde rochas minerais a subprodutos e resíduos industriais como as escórias metalúrgicas.

Os valores para as concentrações de As, Cd, Cr e Se obtidas por INAA para fertilizantes minerais serviram como referência para checar os valores de concentrações obtidos pelo procedimento desenvolvido para determinar esses elementos por GF AAS e ICP OES nos mesmos fertilizantes [4,5]. Neste estudo foi usado um material de referência: Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer (SRM 695, NIST), para avaliar a exatidão do INAA. É um fertilizante mineral fornecido pelo LANAGRO (Laboratório Nacional Agropecuário), o MRR, que constitui numa mistura de micronutrientes (mix-micro) adicionados aos macronutrientes (NPK) e a nutrientes secundários (Ca, Mg e S). Na Tabela 1 são apresentados os resultados das concentrações de As, Cd, Cr e Se para o SRM 695, obtidos por INAA. A partir dos dados da Tabela 1 verificou-se que os valores obtidos para o SRM foram concordantes com os valores certificados, a um nível de confiança de 95%, quando aplicado o teste *t-Student*. Este fato indica que as concentrações dos elementos no MRR, obtidas por INAA, pode estar próximas da verdadeira e neste caso, servirem como um valor de referência.

**Tabela 1** – Determinação de As, Cd, Cr e Se por INAA (n=5) no SRM 695

Elemento	V. encontrado ( $\mu\text{g/g} \pm \text{DP}$ )	V. Certificado ( $\mu\text{g/g} \pm \text{DP}$ )
As	186 $\pm$ 14	200 $\pm$ 5
Cd	19 $\pm$ 5	16,9 $\pm$ 0,2
Cr	236 $\pm$ 17	244 $\pm$ 6
Se	3 $\pm$ 1	2,1 $\pm$ 0,1

DP – desvio padrão

O LAN fez parte do “Ensaio colaborativo de Fertilizantes” em 2016, no qual as amostras de fertilizantes a serem analisadas eram: 1) amostra de fertilizante mineral de aplicação via solo fornecido pela Labfértil; Amostra de fertilizante orgânico fornecida pelo Instituto Agrônômico de Campinas. Neste caso, foram determinados Ca, Fe, Mn, Zn ao nível de g/100g e As, Cr ao nível de mg/kg no fertilizante mineral. No fertilizante orgânico foram determinados As e Cr ao nível de mg/kg.

Outro ensaio que o LAN participou promovido pela Embrapa Pecuária do Sudeste foi composto por 6 diferentes matrizes de fertilizantes: três de diferentes misturas mineral, uma de mistura organomineral, uma de “mix micro” (5%B, 5%Cu, 10%Mn, 10%Zn) e um fertilizante orgânico, proveniente de lodo de esgoto (ETA-Jundiaí), seco e homogêneo. Os elementos determinados por INAA, neste caso, foram: As, Co, Cr, Fe, K, Mo, Na e Zn. Vale ressaltar que INAA é uma técnica analítica muito específica e sensível para o As. A sensibilidade para o As, nas condições experimentais utilizadas, foi de 5,4 cps/seg.

### 2.1.2. Determinação de Au em resíduos de carvão ativado

O ouro é um metal nobre, de alto valor agregado, bastante utilizado devido às suas propriedades físicas e químicas intrínsecas. Por isso, é um elemento muito explorado pelas empresas mineradoras que em alguns casos, utilizam carvão ativado para extrair ouro dos minerais do ambiente [6,7]. Este carvão é lavado com solução contendo cianeto para a recuperação da maior quantidade do metal, porém quantidades residuais de ouro permanecem no substrato, tornando o carvão ativado residual ainda um material bastante atrativo para a indústria mineradora [8]. Assim, a determinação exata e precisa da concentração de ouro neste material é muito importante, visto que este parâmetro é o que orienta os valores do mercado. As características nucleares da reação:  $^{197}\text{Au} (n,\gamma) ^{198}\text{Au}$  são extremamente favoráveis (seção de choque –  $\sigma=0,16 \text{ E}07$  Milibarns), isto faz com que INAA seja uma técnica analítica específica e muito sensível para a

determinação de Au. Neste estudo INAA foi utilizada para avaliar a homogeneidade de 5 amostras (concentração em Au no intervalo de: 30 a 800 mg/kg) e, também avaliar a exatidão do procedimento de extrações em meio etanólico e alcalino do complexo  $\text{Au}(\text{CN})_3$ , do carvão ativado e posteriormente a determinação do Au por meio da espectrometria de absorção atômica de chama.

## **2.2. INAA aplicada para análise de diferentes materiais**

### **2.2.1. Análise de cristais para serem utilizados como detectores de radiação X e gama**

Um grande interesse tem sido focado no desenvolvimento de detectores semicondutores de radiação X ou gama que podem ser operados à temperatura ambiente. As características desses materiais semicondutores são ter alto número atômico ( $Z$ ) e bandas de energia proibida ( $E_g$ ) largas. Compostos como:  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{TlBr}$ ,  $\text{BiI}_3$  são materiais atrativos para uso como semicondutores. O denominador comum dos materiais semicondutores, que operam à temperatura ambiente, é a dificuldade de crescer cristais com alta perfeição cristalográfica, tendo pureza química e estequiometria. A presença de impurezas ou contaminantes é decorrente da purificação incompleta do material semicondutor e, influencia diretamente na eficiência do detector.

O Laboratório de crescimento e purificação de cristais – IPEN desenvolveu uma metodologia para a preparação dos sais de:  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{TlBr}$  e  $\text{BiI}_3$  para o crescimento dos cristais, visando sua aplicação como detector de radiação. Esta metodologia consistiu de: 1) purificação dos sais comerciais ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{TlBr}$  e  $\text{BiI}_3$ ) com grau de pureza de 99 a 99,999% de pureza por meio da técnica de “purificação por refinamento zonal”; 2) avaliação da eficiência de purificação por meio da determinação de impurezas presentes nos materiais por INAA [9-14]. Verificou-se que INAA permitiu verificar significativa redução de impurezas, de acordo com os números de passos de purificação. No caso do  $\text{PbI}_2$  foram quantificados: Ag, Au, Br, Co, K, Mn, Na e W; para  $\text{TlBr}$  foram quantificados: Ag, Co, Fe e Zn e, para o  $\text{BiI}_3$  foram quantificados: Ag, As, Br, Cr, K, Mo, Na e Sb.

### **2.2.2. INAA aplicada para avaliar a incorporação de nano partículas de Ag em cateter**

INAA foi aplicada para avaliar o nível de incorporação de nano partículas de Ag em cateter de poliuretano revestido com óxido de titânio, por solicitação do “Laboratório de processamento e modificação de polímeros por radiação – IPEN”.

INAA apresenta boa especificidade para a determinação de Ag, por meio do fotopico de 657 keV do radionuclídeo  $^{110m}\text{Ag}$  de 252 dias de meia-vida. Neste caso, a Ag foi determinada em “fio de polietileno” de aproximadamente 2,5 cm, pesando cerca de 30 mg. Os resultados permitiram avaliar a aderência da prata de forma regular na superfície do cateter, aumentando assim o efeito antibacteriano do material.

### 2.2.3. INAA aplicada para análise multielementar em matrizes orgânicas

O LAN é frequentemente solicitado para analisar materiais como o extrato líquido de petróleo e alguns subprodutos, como: borrachas, na forma de pasta sólida, plásticos na forma de grânulos e coque de petróleo [15]. INAA permitiu a determinação das concentrações Br, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, V e Zn em extrato de petróleo. A presença de V, Fe e Cu no petróleo, mesmo ao nível de traço, é danosa para o processo de refino. INAA é um método sensível e relativamente rápido para a determinação de V, Cl e Cu, o resultado pode ser obtido em cerca de vinte minutos. As concentrações de Ba, Br, Cl, Cr, Fe, K, Mn, Sb e Zn foram determinadas em várias amostras de borracha e plástico. Já no “coque de petróleo foram determinados As, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Fe, La, Mg, Mn, Pr, Sb, Sm, V e Zn.

## 3. CONCLUSÕES

A INAA continua tendo seu espaço para a solução de diversos problemas analíticos.

Embora que, com o desenvolvimento tecnológico, tenham surgido ou tenham sido aprimoradas muitas técnicas analíticas muito competitivas, principalmente quanto a sensibilidade e rapidez, para a determinação multielementar.

## AGRADECIMENTOS

À Comissão Nacional de Energia Nuclear.

## REFERÊNCIAS

1. GLASCOCK, M. D. An overview of neutron activation analysis. Columbia, MO: University of Missouri Research Reactor (MURR), 2001. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/228643668\\_An\\_overview\\_of\\_neutron\\_activation\\_analysis](https://www.researchgate.net/publication/228643668_An_overview_of_neutron_activation_analysis) .

2. MUNITA, C. S.; GLASCOCK, M. D.; HAZENFRATZ, R. Neutron Activation Analysis: an overview. *Recent Advances in Analytical Techniques*, v. 3, p. 179-227, 2019.
3. HAMADA, M. M.; OLIVEIRA, I. B.; ARMELIN, M. J.; MESQUITA, C. H. Trace impurities analysis determined by nêutron activation in  $PbI_2$  crystal semiconductor. *Nucl. Instr. and Meth. In Physics Research*, v. A-505, p. 517-520, 2003.
4. KELMER, G. A. R.; FIOROTO, A. M.; ARMELIN, M. J. A.; OLIVEIRA, P. V. Avaliação dos procedimentos USEPA 3051 e 3052 para a determinação de As, Cd, Cr, Hg, Ni e Pb em fertilizantes por ICP OES. In: 17º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 6-9 out. 2013, Belo Horizonte–MG. *Resumos [...]*, 2013. Sigla do evento: ENQA.
5. KELMER, G. A. R. *Propostas de método para determinações de As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg, Ni, Pb e Se em fertilizantes minerais por AAS e ICP OES*. 2016. 156 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química (IQ), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/T.46.2017.tde-11042017-090632.
6. BALCERZAK, M. Methods for determination of platinum group elements in environmental and biological materials: a review. *Critical Reviews in Analytical Chemical*, v. 41, p. 214-235, 2011.
7. PYRZYNSKA, K. Sorbent materials for separation and preconcentration of gold in environmental and geological samples: a review. *Analytica Chimica Acta*, v. 741, p. 9-14, 2012.
8. CONSTÂNCIO, A.; ARMELIN, M. J. A.; CARVALHO, G. G. A.; OLIVEIRA, P. V. Método para a determinação de Au em resíduos de carvão ativado por espectrometria de absorção atômica de chama. In: 19º Encontro Nacional de Química Analítica, 16-19 set. 2018, Caldas Novas–GO. *Resumos [...]*, 2018. Sigla do evento: ENQA.
9. OLIVEIRA, I. B.; COSTA, F.E.; ARMELIN, M. J. A.; CARDOSO, L. P.; HAMADA, M. M. Purification and growth of  $PbI_2$  crystals dependence of radiation response on the  $PbI_2$  crystal purity. San Diego, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 49, n. 4, p. 1968-1973, 2002. DOI: 10.1109/TNS.2002.801483.
10. OLIVEIRA, I. B.; ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. Metodologia de purificação por refinamento zonal para preparação dos detectores semicondutores de  $PbI_2$  e  $TlBr$ . *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, v. 4, n. 3, p. 1252-1257, 2002.

11. HAMADA, M. M.; OLIVEIRA, I. B.; ARMELIN, M. J. A.; MESQUITA, C. M. Trace impurities analysis determined by nêutron activation in  $\text{PbI}_2$  crystal semiconductor. *Nuclear Instrumental and Methods in Physics Research*, v. 505, p. 517-520, 2003.
12. OLIVEIRA, I. B.; ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. Purification and crystal growth of TlBr for application as radiation detector. *Crystal Research and Technology*, v. 39, n. 10, p. 849-854, 2004.
13. ARMELIN, M. J. A.; FERRAZ, C. M.; HAMADA, M. M. Performance of neutron activation analysis in the evaluation of bismuth iodide purification methodology. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 4-9 out. 2015, São Paulo–SP. *Proceedings* [...], 2015. v. 1, p. 1-6. Sigla do evento: INAC.
14. FERRAZ, C. M.; ARMELIN, M. J. A.; OLIVEIRA, R. R.; MARTINS, J. F. T.; OMI, N. M.; OTUBO, L.; SANTOS, R. A.; COSTA, F. E.; CARVALHO, D. V. S.; MESQUITA, C. H.; HAMADA, M. M. Purification and crystal growth of the bismuth (III) iodide: influence of trace impurities on the crystal quality. *Journal Studies in Engineering and Technology*, v. 4, n. 1, p. 1-16, 2017.
15. ARMELIN, M. J. A.; MOREIRA, E. G. Importance of the nêutron activation analysis for the determination of elements in different organic materials. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Proceedings* [...], 2019. v. 1, p. 1-7. Sigla do evento: INAC.