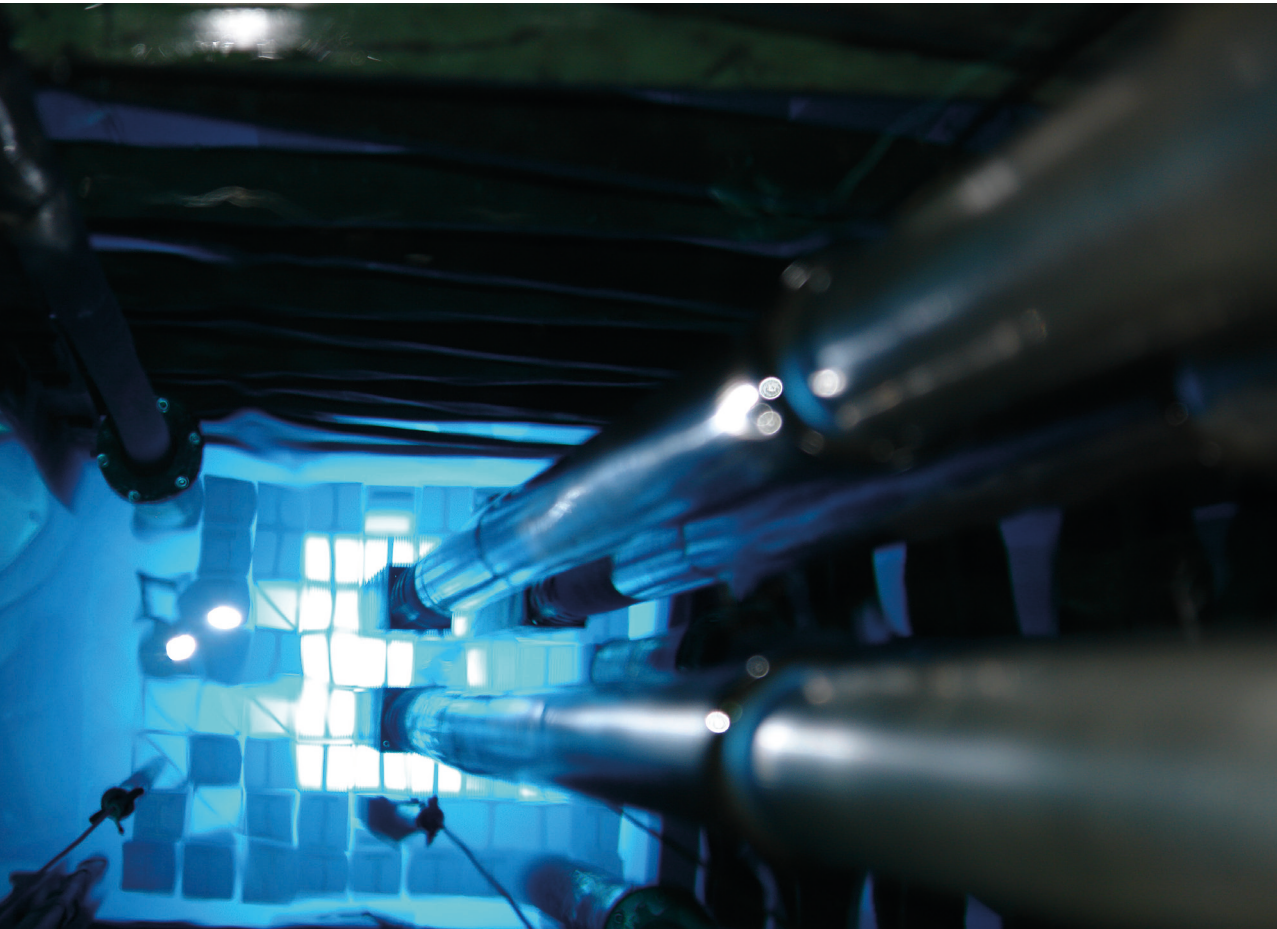


Paulo Sergio Cardoso Da Silva
Guilherme Soares Zahn
Francisco De Assis Souza
organizadores

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.



SUMÁRIO

PREFÁCIO	13
PARTE 1 – FÍSICA DE REATORES	19
CAPÍTULO 1 – SIMULAÇÃO DE UM DIFRATÔMETRO DE TENSÃO RESIDUAL NO IEA-R1	21
<i>Alexandre P. S. Souza¹, Luiz P. de Oliveira¹, Fabiano Yokaichiya², Frederico A. Genezini³, Paulo de T. D. Siqueira⁴, Margaret K. K. D. Franco¹</i>	
CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DOS DADOS DE MANUTENÇÃO CORRETIVA E PREDITIVA DO CONJUNTO MOTOBOMBA NO CIRCUITO PRIMÁRIO DE REFRIGERAÇÃO DO REATOR IEA-R1	31
<i>Alexandre Rubio de Oliveira, Thadeu das Neves Conti</i>	
CAPÍTULO 3 – ANÁLISE DOS RADIONUCLÍDEOS ENCONTRADOS NA ÁGUA DO REATOR IEA-R1	39
<i>Guilherme S. Zahn, Regina B. Ticianelli, Paulo S. C. da Silva, Frederico A. Genezini</i>	
CAPÍTULO 4 – 16 ANOS DE RESULTADOS DE DETERMINAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS EMISSORES GAMA NA ÁGUA DA PISCINA DO REATOR IEA-R1: UMA RETROSPECTIVA.....	47
<i>Marcelo Francis Máduar, Marcos Medrado de Alencar, Luiz Flávio Lopes Teixeira, Marcelo Bessa Nisti</i>	
CAPÍTULO 5 – MEDIDA DE DISTRIBUIÇÃO DE VAZÃO NO NÚCLEO DO REATOR IEA-R1 USANDO O ELEMENTO DMPV-01	53
<i>Walmir M. Torres, Pedro E. Umbehaun, Delvonei A. Andrade</i>	
CAPÍTULO 6 – ESTUDOS E AÇÕES CORRETIVAS PARA AUMENTAR A VAZÃO DO NÚCLEO ATIVO DO REATOR IEA-R1	61
<i>Walmir M. Torres, Pedro E. Umbehaun, Delvonei A. Andrade</i>	
CAPÍTULO 7 – COMPARAÇÃO ENTRE A QUEDA DE PRESSÃO NO DMPV-01 E QUEDA DE PRESSÃO NO NÚCLEO DO REATOR IEA-R1 MEDIDA PELO INSTRUMENTO DO SISTEMA.....	71
<i>Walmir M. Torres, Pedro E. Umbehaun, Delvonei A. Andrade</i>	

CAPÍTULO 8 – DISTRIBUIÇÃO DE VAZÃO ENTRE OS CANAIS DE RESFRIAMENTO DO ELEMENTO COMBUSTÍVEL DO IEA-R1.....	79
<i>Walmir M. Torres¹, Pedro E. Umbehaun¹, Delvonei A. Andrade¹, José A. B. Souza²</i>	
CAPÍTULO 9 – PROJETO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO SISTEMA DE RESFRIAMENTO DE EMERGÊNCIA DO REATOR IEA-R1	87
<i>Walmir M. Torres, Benedito D. B. Filho (in memoriam), Daniel K. S. Ting</i>	
PARTE 2 – FÍSICA NUCLEAR E DADOS NUCLEARES	97
CAPÍTULO 10 – APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE COINCIDÊNCIA GAMA-GAMA NO LFNA-CRPQ.....	99
<i>Guilherme S. Zahn, Frederico A. Genezini, Iberê S. Ribeiro Jr.</i>	
CAPÍTULO 11 – DETERMINAÇÃO DE K_0 E Q_0 PARA AS REAÇÕES $^{74}\text{Se}(n,\gamma)$ ^{75}Se , $^{113}\text{In}(n,\gamma)$ $^{114\text{M}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)$ ^{187}W E $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)$ ^{192}Ir	105
<i>Lívia F. Barros, Mauro da S. Dias, Marina F. Koskinas</i>	
CAPÍTULO 12 – DESENVOLVIMENTO DE DETECTORES DE NÊUTRONS SENSÍVEL À POSIÇÃO.....	117
<i>L.A. Serra Filho¹, F. A. Souza², M. Moralles², H. Natal da Luz¹, M. Bregant¹, M. G. Munhoz¹</i>	
CAPÍTULO 13 – PADRONIZAÇÃO PRIMÁRIA DE RADIONUCLÍDEOS PRODUZIDOS NO REATOR IEA-R1	123
<i>Marina F. Koskinas, Denise S. Moreira, Ione M. Yamazaki, Franco Brancaccio, Renato Semmler, Mauro S. Dias</i>	
CAPÍTULO 14 – MEDIDAS DE PARÂMETROS ASSOCIADOS A REAÇÕES NUCLEARES INDUZIDAS POR NÊUTRONS NO REATOR IEA-R1	135
<i>Mauro S. Dias, Renato Semmler, Ione M. Yamazaki, Denise S. Moreira, Franco Brancaccio, Marina F. Koskinas</i>	
CAPÍTULO 15 – IMAGEAMENTO COM NÊUTRONS NO IPEN-CNEN/SP	143
<i>Grupo de imageamento com nêutrons</i>	
CAPÍTULO 16 – MEDIDA DA MEIA-VIDA DO ^{166}Gd	153
<i>Thales S. L. Morais, Marina F. Koskinas, Denise S. Moreira, Mauro S. Dias</i>	
PARTE 3 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA APLICADA A AMOSTRAS DE INTERESSE BIOLÓGICO.....	157
CAPÍTULO 17 – AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM ALGAS MARINHAS COMESTÍVEIS E EM SEUS DERIVADOS USADOS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA.....	159
<i>C. R. Albuquerque, V. A. Maihara, P. S. C. Silva</i>	

CAPÍTULO 18 – APLICAÇÕES NA ÁREA DA SAÚDE E MEIO AMBIENTE DESENVOLVIDAS NO LEER.....	167
<i>Cibele B. Zamboni¹, Sabrina Metairon¹, Dalton N. S. Giovanni¹, Jose A. G. de Medeiros²</i>	
CAPÍTULO 19 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL APLICADA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM PEIXES DO GÊNERO <i>ASTYANAX</i> , CONSUMIDOS POR PESCADORES ARTESANAIS DO DISTRITO DE RIACHO GRANDE, SÃO BERNARDO DO CAMPO – SP.....	175
<i>Daniele P. Reis, Edson G. Moreira</i>	
CAPÍTULO 20 – APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (INAA) EM AMOSTRAS DE INTERESSE NUTRICIONAL E AMBIENTAL.....	185
<i>Deborah I.T. Favaro¹, Gisiele Schenemann¹, Mauricio B. Alves¹, Josiane S. Soares¹, Sharlley A. Silva², Flavio R. Rocha¹, Larissa A. Souza¹, Robson. L. Franklin², Luciana A. Farias³, Elisabete S. Braga⁴, Silvia M. F. Cozzolino⁵, Sonia M.B. Oliveira⁶, Isabella C. Bordon⁷, Andrews K. Emerenciano⁷, Jose Roberto M.C. Silva⁷</i>	
CAPÍTULO 21 – DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM PLANTAS MEDICINAIS: UMA REVISÃO.....	197
<i>Fábio V. Sussa, Lucilaine S. Francisconi, Rodolfo D. M. R. Gonçalves, Allan Santos, Paulo S. C. da Silva</i>	
CAPÍTULO 22 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS DE USO TERAPÊUTICO E COSMÉTICO.....	205
<i>Jefferson K. Torrecilha, Paulo F. de M. Gouvêa, Layla B. Soufia, João P. M. Martins, Paulo S. C. da Silva</i>	
CAPÍTULO 23 – ESTUDO DE AMOSTRAS DE INTERESSE NAS ÁREAS DO MEIO AMBIENTE E DA SAÚDE UTILIZANDO O REATOR NUCLEAR IEA-R1.....	217
<i>Mitiko Saiki</i>	
CAPÍTULO 24 – CARACTERIZAÇÃO MULTIELEMENTAR DE ALIMENTOS E DIETAS REGIONAIS EMPREGANDO A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS.....	229
<i>V. A. Maihara</i>	
PARTE 4 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA APLICADA A AMOSTRAS AMBIENTAIS.....	239
CAPÍTULO 25 – APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS A ESTUDOS DE POLUIÇÃO URBANA NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO.....	241
<i>Ana M.G. Figueiredo</i>	

CAPÍTULO 26 – ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ARGILA E BIOMASSA PARA ÁGUA DE REÚSO.....	253
<i>Antônio Márcio Silva Gomes, Giovanni Del Sordo Filho, Juliana de Almeida Silva Oliveira, Eiel da Silva Souza, Paulo Sergio Cardoso da Silva</i>	
CAPÍTULO 27 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA INORGÂNICA DO SEDIMENTO DA LAGUNA DE PEÑA, URUGUAI.....	263
<i>Carlos E. C. Rodrigues¹, Sandra R. Damatto¹ e Felipe García-Rodríguez²</i>	
CAPÍTULO 28 – QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AVES MARINHAS POR MEIO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL	273
<i>Carolina Y. S. Theophilo¹, Fernanda I. Colabuono², Rosalinda C. Montone², Rubens C. L. Figueira², Maria V. Petry³ e Edson G. Moreira¹</i>	
CAPÍTULO 29 – AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM PERFIS DE SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO PONTE NOVA, SÃO PAULO.....	285
<i>Claudia S. C. de Arruda¹, Robson L. Franklin² e Ana Maria G. Figueiredo¹</i>	
CAPÍTULO 30 – AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL PRODUZIDOS NA ATIVIDADE CARBONÍFERA E EM AMOSTRA DE CLÍNKER.....	293
<i>Denise A. Fungaro, Paulo S. C. Silva, Juliana C. Izidoro, Lucas C. Grosche, Ramiro H. N. Bibiano</i>	
CAPÍTULO 31 – DISTRIBUIÇÃO DE METAIS, ELEMENTOS TRAÇO E TERRAS RARAS EM PERFIL DE SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO MARINHEIRINHO, SÃO PAULO, POR INAA.....	301
<i>Gisiele Schenemann¹, Robson L. Franklin², Déborah I. T. Fávoro¹</i>	
CAPÍTULO 32 – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÁGUAS MINERAIS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL	315
<i>Lucas Sanzaneze Gonçalves de Souza, Jonathan Pereira de Oliveira, Jefferson Koyaishi Torrecilha, Paulo Sergio Cardoso da Silva</i>	
CAPÍTULO 33 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DE MATRIZES BIOLÓGICAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE INAA.....	323
<i>Lucio Leonardo^{1,2}; Sandra R. Damatto¹</i>	
CAPÍTULO 34 – MONITORAÇÃO RADIOLÓGICA DOS EFLUENTES GASOSOS DO REATOR IEA-R1 DO IPEN.....	331
<i>Luiz H. Gabriel, Carlos E. C. Rodrigues, Paulo R. Nogueira, Sandra R. Damatto, Vera L. K. Isiki, Luiz F. L. Teixeira, Marcelo F. Máduar e Marcos M. Alencar</i>	

CAPÍTULO 35 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL EM CARBONATO GERADO NA MINERAÇÃO DE NIÓBIO	339
---	------------

Rafaella M. Ayllon, Jefferson K. Torrecilha e Paulo Sérgio Cardoso Silva

CAPÍTULO 36 – MONITORAMENTO DE ELEMENTOS TRAÇO USANDO FÍGADOS DA GARÇA-BRANCA-GRANDE (<i>ARDEA ALBA</i>) NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, SÃO PAULO, BRASIL.....	349
---	------------

Rita de Cássia A. Silva¹, Mitiko Saiki¹, Edson Gonçalves Moreira¹, Paulo Tadeu M. S. Oliveira², Carolina Yume S. Theophilo¹, Thaís Caroline Sanches³, Amanda Aparecida Coimbra³ e Ticiane Zwart D. Bianchi³

PARTE 5 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA APLICADA A CIÊNCIAS DA TERRA.....357

CAPÍTULO 37 – ESTUDO DE INTERFACE ENTRE ENERGIA NUCLEAR E ARQUEOLOGIA NO CRPQ IPEN-CNEN/SP	359
--	------------

Casimiro S. Munita¹, Angislaine F. Costa², Joanna F. Barros¹, André L. Nogueira¹, Patricia R. Carvalho¹, Priscilla R. Carvalho¹, Matson S. Santana¹, Nicolás Batalla³, Rogerio B. Ribeiro¹

CAPÍTULO 38 – ESTUDOS AMBIENTAIS NA ÁREA DE OCEANOGRAFIA COSTEIRA REALIZADOS COM O USO DE DADOS PROCESSADOS NO REATOR IEA-R1	369
--	------------

Elisabete S. Braga¹, Deborah I. T. Fávoro², Bárbara P. Mazzilli², Paulo S. C. da Silva², Juliana S. Azevedo³, Luciana A. Farias³, Leonardo S. Kuniyoshi¹, Mitiko Saiki², Carlos E. Stein¹, Andrea L. Oliveira¹, Glaucia B. B. Berbel¹, Vitor G. Chiozzini¹

CAPÍTULO 39 – PAPEL DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS NA GEOQUÍMICA ANALÍTICA.....	383
---	------------

Jacinta Enzweiler

CAPÍTULO 40 – DETERMINAÇÃO DE SM POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS: DE ARRISCADA A TRABALHOSA.....	387
---	------------

Iberê S. Ribeiro Jr., Frederico A. Genezini e Guilherme S. Zahn

CAPÍTULO 41 – DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, U, TH E OUTROS ELEMENTOS TRAÇO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA ESTUDO DAS ROCHAS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ.....	397
---	------------

Leila S. Marques¹, Ana Maria G. Figueiredo²

CAPÍTULO 42 – AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS LÍQUIDAS PARA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA.....	407
---	------------

Luiz F. L. Teixeira

CAPÍTULO 43 – APLICAÇÕES DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA PARA DETERMINAÇÕES MULTIELEMENTARES EM DIFERENTES MATERIAIS.....	413
<i>Maria José A. Armelin</i>	
CAPÍTULO 44 – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA PROTEÇÃO RADIOLÓGICA NO REATOR IEA-R1	421
<i>Toyoda, Eduardo Yoshio; Santos, Eduardo Wilson; Rodrigues, Vicente; Borbon, Ricardo; Pereira, Edinir S.</i>	
CAPÍTULO 45 – AVALIAÇÃO DE SEGURANÇA DOS EVENTOS REPORTADOS A PARTIR DA EXPERIÊNCIA OPERACIONAL DO REATOR IEA-R1	429
<i>Patrícia da Silva Pagetti de Oliveira¹, Julio Benedito Marin Tondin², José Antonio de Brito², Ana Maria de Almeida Portante Fonseca², Alberto de Jesus Fernando²</i>	
PARTE 6 – ESTUDOS DIVERSAS ENVOLVENDO O REATOR IEA-R1	447
CAPÍTULO 46 – CARACTERIZAÇÃO DO MODELO DE PLANEJAMENTO E OPERAÇÃO DE REATORES NUCLEARES DE ENSINO, PESQUISA & PRODUÇÃO: APLICAÇÃO AO IEA-R1 IPEN-CNEN/SP.....	449
<i>Aline A. Perini, Cassiane R. Jaroszewski, Anderson Z. Freitas</i>	
CAPÍTULO 47 – AMBIENTE DE ARQUIVOS PARA INTEGRAÇÃO DE LABORATÓRIO E EXTENSÃO WEB.....	457
<i>Franco Brancaccio, Mauro S. Dias, Marina F. Koskinas, Denise S. Moreira e Fábio de Toledo</i>	
CAPÍTULO 48 – ANÁLISE DA PUREZA RADIOATIVA DE IODO-125 PRODUZIDO NO REATOR NUCLEAR IEA-R1 PELO MÉTODO DE ESPECTROMETRIA GAMA E COMPARAÇÃO COM A EXIGÊNCIA INTERNACIONAL.....	471
<i>Ruanyto W. Correia, Carlos A. Zeituni</i>	

PREFÁCIO

Desde a sua inauguração em 1958, o reator IEA-R1 tem na pesquisa uma de suas principais funções.

Nos primeiros anos de operação, a maioria das pesquisas referia-se à operação do reator em si, já que toda aquela tecnologia ainda era bastante recente. Nesse sentido, estudava-se métodos de determinação de potência, níveis de radiação acumulada nos diversos subsistemas, bem como níveis de calor e sua dependência temporal.

A partir dos primeiros anos da década de 1960, no entanto, começaram os trabalhos empregando a técnica de ativação neutrônica, que consiste na irradiação de uma amostra com nêutrons, medindo-se então a radioatividade induzida com o intuito de determinar a composição química da amostra. Alguns dos primeiros trabalhos nesse sentido objetivavam a determinação de urânio, tório e terras raras em minérios de urânio, bem como a determinação de elementos-traço em cabelos humanos, visando o uso forense. Nestes anos iniciais, a técnica exigia a separação química dos elementos de interesse, já que a amostra seria analisada em um contador beta, que não é capaz de distinguir a radiação dos diferentes radionuclídeos. Em poucos anos o uso dessa técnica foi se ampliando para outras matrizes e elementos e, com a chegada de novos detectores cintiladores, que analisavam a radiação

gama e permitiam a análise simultânea de mais de um radionuclídeo, tornou-se uma das linhas de pesquisa mais amplas e prolíficas do instituto.

Também nesta época foram feitos muitos estudos no sentido de utilizar-se nuclídeos radioativos como traçadores para medicina, estudos de cinética química e rendimento químico, entre outros. Dentre esses traçadores, o ^{131}I foi desenvolvido no IEA-R1, tendo a primeira dose produzida para distribuição em 1959.

Outra linha de pesquisa que surge desde os primeiros anos de operação do reator está ligada à metrologia de radiações, tanto na determinação dos fluxos neutrônicos em diversas posições no reator como, posteriormente, na determinação precisa de atividades de radionuclídeos. Esta linha, posteriormente, expandiu-se para a determinação de doses de radiação incidentes em trabalhadores e, a partir dos anos 2000, também para a dosimetria de radiações em pacientes submetidos a tratamentos com o uso de radiação.

Na segunda metade da década de 1960, ficou patente a necessidade de investir-se no uso dos feixes de nêutrons disponibilizados pelo reator. Dessa maneira, foi inicialmente montado, usando essencialmente peças recuperadas de outros equipamentos e material nacional, um espectrômetro de um eixo que era utilizado para determinação do espectro de nêutrons nos *beamholes* do reator. Além disso, este equipamento foi amplamente utilizado como monocromador em determinações de secção de choque total para terras raras e materiais hidrogenados, medida pela transmissão de nêutrons, na faixa de energias de 0,001 a 1 eV.

No final da década de 60, mais três grandes equipamentos foram acoplados aos *beamholes* do reator: um espectrômetro de tempo de voo, um espectrômetro de 3 eixos e um difratômetro de nêutrons.

O espectrômetro de tempo de voo contava com um filtro de berílio mantido a temperatura de nitrogênio líquido, para deixar passar apenas nêutrons frios, de baixíssima energia, que então incidiam sobre uma amostra de interesse, onde as colisões com os átomos do material aumentavam a energia dos nêutrons. Os nêutrons espalhados pela amostra passavam de um *chopper* para pulsar o feixe, e sua energia era medida pelo método do tempo de voo, permitindo a análise da dinâmica dos átomos presentes na amostra. Este mesmo equipamento também podia ser utilizado em determinações de secção de choque total para nêutrons de baixa energia.

O segundo aparato, um espectrômetro de três eixos, tinha como objetivo a determinação de relações de dispersão para as vibrações de rede em cristais, usando o espalhamento coerente de um feixe monocromático de nêutrons produzido por um monocromador de cristal de cobre, enquanto um cristal de grafite pirolítica era usado como analisador do feixe espalhado.

Já o difratômetro de nêutrons consistia em um espectrômetro de dois eixos, onde a variação angular da difração dos nêutrons do feixe por uma amostra era utilizada para estudar a estrutura cristalina da amostra, bem como para estudar a estrutura magnética de metais.

Com todas essas linhas operacionais, seguiram-se novos aparatos, para estudos em física nuclear básica e aplicada, utilizando-se os raios gama prontos produzidos na captura neutrônica.

Na primeira destas linhas, usava-se a quantificação dos raios gama prontos para analisar a composição química da amostra, numa técnica conhecida como PGNAA, que é uma variação realizada *in beam* do método de análise por ativação, ou seja, a medida é feita com a amostra exposta a um feixe de nêutrons. Essa técnica é vantajosa para elementos onde não há a emissão de raios gama pelo núcleo produzido na captura neutrônica, sendo de certo modo complementar à análise por ativação convencional.

A outra linha, instalada num canal tangencial ao núcleo do reator, era utilizada para estudos de reações fotonucleares, em especial por meio de medidas de secção de choque de fotofissão. Nesse canal eram inseridos materiais com secção de choque de captura adequada, e usava-se os raios gama prontos gerados como feixe de irradiação.

Além dessas linhas, todas instaladas no andar experimental do reator nuclear IEA-R1, já no final dos anos 1960 eram feitos também estudos de estrutura nuclear, estudando-se o decaimento de núcleos radioativos produzidos por irradiação com nêutrons.

Logo nos primeiros anos da década de 1970 chegaram os primeiros detectores gama de alta resolução, semicondutores de germânio dopados com lítio (substituídos, ao longo dos anos, por semicondutores de germânio hiperpuro, ainda em operação) que permitiam a análise simultânea de todos os radionuclídeos compatíveis com a técnica de ativação neutrônica sem qualquer tipo de pré-preparo químico da amostra. Com estes novos detectores, o laboratório de ativação neutrônica aumentou em muito sua produtividade, ao mesmo tempo em que melhorou a precisão dos resultados obtidos.

No decorrer da década de 1980, foi adicionado um equipamento dedicado à neutrografia – também conhecida como radiografia com nêutrons – técnica que usa o espalhamento e a absorção de nêutrons para produzir imagens fotográficas. Essa técnica é complementar à radiografia convencional, já que enquanto os fótons são fortemente absorvidos por materiais de alto número atômico, os nêutrons são fortemente espalhados por material hidrogenado, penetrando facilmente camadas metálicas. Este primeiro equipamento ficava submerso na piscina do reator, e as

medidas eram realizadas pelo método de transferência, onde uma imagem latente radioativa é produzida em um alvo, que é então colocado em contato com um filme fotográfico para produzir a imagem visual.

Entre o final dos anos 1970 e o começo dos anos 1990, boa parte destas linhas de pesquisa floresceram e foram atualizadas, aumentando sua capacidade de análise.

No final dos anos 1970, os estudos de estrutura nuclear passaram a incluir a técnica de correlação angular gama-gama, que permite determinar spins e paridades de níveis excitados, e posteriormente foi adicionado um eletroímã que permitia a determinação de fatores giromagnéticos.

Também foi feita uma atualização na linha de medidas de reações fotonucleares, montando-se um arranjo completamente novo com o intuito de reduzir-se o ruído e a incidência de nêutrons nos equipamentos externos.

Além disso, iniciou-se uma linha de pesquisas para determinação de campos hiperfinos eletromagnéticos, usando amostras irradiadas no reator e técnicas como correlação angular perturbada e espectroscopia de efeito Mössbauer.

O laboratório de ativação neutrônica, por sua vez, foi inteiramente reequipado com detectores gama de alta resolução, e novas linhas de pesquisa foram surgindo, com ênfase em medidas relacionadas ao meio-ambiente e à arqueologia. Também foi feito, em conjunto com o projeto nuclear brasileiro, um grande esforço em um sistema para detecção de nêutrons retardados, técnica importante para a determinação de urânio.

No final da década de 1980 foi instalado um novo arranjo para as medidas de neutronografia, agora instalado externamente à piscina, em um dos *beamholes* do reator. Essa linha de pesquisa veio rapidamente ao encontro das necessidades da então florescente indústria aeroespacial nacional, uma vez que poderia facilmente determinar, por meio de análises não-destrutivas, bolhas nos explosivos utilizados para separar estágios de foguetes.

Ao longo dos anos 1990, algumas linhas de pesquisa foram desativadas, por obsolescência dos equipamentos – casos dos espectrômetros de tempo de voo, um eixo e três eixos. Também foi construído um difratômetro de nêutrons completamente novo, de alta resolução, cujo potencial o coloca entre os melhores aparelhos do tipo no mundo – este difratômetro, construído inteiramente no Brasil, foi inaugurado em 2004.

Por outro lado, as pesquisas em análises por ativação neutrônica intensificaram-se, com o Laboratório de Ativação Neutrônica compondo um dos mais prolíficos e respeitados grupos de pesquisa na área no mundo. As análises, realizadas nos mais diversos tipos de matrizes, encontram aplicação nas áreas de meio-ambiente, mineralogia, agricultura, saúde e arqueologia, entre outras.

Também as pesquisas em interações hiperfinas e correlação angular perturbada tiveram um grande impulso, com aplicações nas áreas de nanotecnologia, biotecnologia, além de estudos em física básica.

Em todos esses anos houve, também, muita pesquisa voltada ao desenvolvimento de instrumentação, no início com o intuito de servir de apoio às demais atividades de pesquisa mas, progressivamente, também como uma linha de pesquisa com vida própria, com ênfase em estudos de detectores e sistemas de aquisição e processamento de dados, voltados às necessidades específicas encontradas no reator nuclear IEA-R1.

Toda essa produção científica recebeu destaque nacional, com diversos trabalhos sendo apresentados logo na 1ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Física, em 1966 – fato que se repete até os dias atuais, com diversos trabalhos sendo apresentados anualmente nas reuniões de sociedades científicas nacionais, bem como em importantes conferências internacionais de física e química, além de um considerável volume de artigos científicos publicados em periódicos internacionais importantes.

Nos últimos anos, uma das primeiras linhas de pesquisas do reator IEA-R1 tem sido retomada, a produção de radioisótopos em reatores de pesquisas para aplicações na medicina. Radioisótopos como o ^{177}Lu , ^{47}Sc e microesferas de ^{166}Ho tem sido objetos de desenvolvimento cujo objetivo final é a produção para a fabricação de radiofármacos.

Diretamente relacionada com todas as atividades de pesquisa, o reator IEA-R1 teve papel importantíssimo na formação de recursos humanos, adicionalmente à formação de operadores de reator, especializados em técnicas nucleares por meio de programas de pós-graduação – vale ressaltar que a grande maioria dos pesquisadores que hoje trabalham nos laboratórios associados ao reator IEA-R1 fizeram sua pós-graduação (tanto mestrado quanto doutorado) no próprio instituto.

Essa sinergia entre produção, pesquisa tecnológica e científica e formação de recursos humanos faz do reator IEA-R1 um dos equipamentos mais importantes e prolíficos na área científica no Brasil, com mais de 60 anos de história já escrita, e com muita história ainda a escrever.

Guilherme Soares Zahn
Frederico Antônio Genezini

FÍSICA DE REACTORES

SIMULAÇÃO DE UM DIFRATÔMETRO DE TENSÃO RESIDUAL NO IEA-R1

*Alexandre P. S. Souza¹, Luiz P. de Oliveira¹, Fabiano
Yokaichiya², Frederico A. Genezini³, Paulo de T. D. Siqueira⁴,
Margareth K. K. D. Franco¹*

¹Projeto do Reator Multipropósito Brasileiro – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
alexandre.souza@ipen.br

²Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie – HZB
Hahn-Meitner-Platz 1
14109 Berlin – Alemanha

³Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP

⁴Centro de Engenharia Nuclear – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP

RESUMO

O reator nuclear IEA-R1, localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), disponibiliza feixes de nêutrons para aplicação em técnicas de caracterização de materiais, atualmente contando com experimentos de difração de alta resolução e tomografia. Com o intuito de expandir os experimentos, aqui é apresentado um estudo prévio visando a implementação da técnica de tensão residual por difração de nêutrons. Tal escolha, deve-se à sua grande aplicabilidade às indústrias nuclear e aeronáutica, envolvendo estudos de fadiga e corrosão em ligas de Ni, Ti e aços submetidas à tensão. Além disso, as medições de tensão residual são também executadas em materiais cerâmicos, compostos intermetálicos e policristalinos. Este estudo prévio da viabilidade da implementação da técnica é baseado em simulações numéricas, em que são analisados os componentes necessários para a instalação de um difratômetro de tensão residual nas dependências do IEA-R1. Estudos sobre a geometria e componentes como filtros, monocromador, detector, fendas foram realizados por meio do método de Monte Carlo com o *software* McStas para estimar o posicionamento dos mesmos.

1. INTRODUÇÃO

O reator de pesquisa IEA-R1, localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, vem atuando como a mais importante fonte contínua de nêutrons do Brasil durante os últimos sessenta anos. O IEA-R1, que é um reator do tipo piscina aberta com fluxo no núcleo de cerca de 5×10^{13} n/cm²s, opera com uma potência aproximada de 4, 5 MW durante 24 horas por semana. De acordo com o cenário atual e sua configuração, é possível implementar novos instrumentos no IEA-R1, uma vez que existem *beam holes* (BH) disponíveis.

Dentre as diversas técnicas que utilizam nêutrons na caracterização de materiais, destaca-se a determinação de tensão residual por meio da difração [1]. A análise da tensão residual em diferentes materiais policristalinos é um tema de grande importância para aplicações industriais, ciência dos materiais e engenharia [1-3]. Aspectos desta tensão, que estão intimamente ligados com o processo de deformação de objetos, possibilitam a determinação de características como durabilidade e resistência.

Técnicas de determinação de tensão residual por difração são vantajosas por se tratarem de métodos não destrutivos, em que o processo com nêutrons apresenta um maior grau de penetração para o estudo de materiais se comparado ao processo

com raio-X. A difração com nêutrons fornece informações úteis sobre o estresse microscópico ou o estresse intergranular por deformação plástica e fadiga, assim como pode ser usado para determinar textura e transição de fases no interior dos materiais [2,3]. Devido ao grande interesse no estudo de materiais na engenharia e na indústria, estudamos a viabilidade de instalação de um difratômetro de tensão residual no BH-10 do IEA-R1. Para verificar esta possibilidade de instalação, utilizamos o *software* McStas que simula o transporte de nêutrons por componentes ópticos e instrumentos, por meio do método Monte Carlo [4].

Este trabalho consiste na definição dos componentes do difratômetro, levando em consideração características físicas do reator e seu feixe de nêutrons. As simulações deste projeto básico, permite-nos vincular a geometria dos componentes do instrumento ao fluxo otimizado de nêutrons na posição da amostra. A análise de instrumentos “estado da arte” [1, 5-8] permite a determinação de requerimentos mínimos para a operação e funcionamento de um difratômetro de tensão residual [9]. Por meio desses requerimentos, verificamos quais configurações e componentes permitem a instalação de um difratômetro de tensão residual no IEA-R1.

2. DIFRATOMETRIA DE TENSÃO RESIDUAL

As tensões residuais em materiais podem ser determinadas por meio de métodos lineares e não-lineares, de acordo com os mecanismos geradores das deformações [10]. O método da medida de tensão residual por difração de nêutrons é classificado como linear, ou seja, assumimos que a deformação interplanar que ocorre no material obedece à lei de Hooke. A relação tensão (σ) – deformação (ε) para materiais isotrópicos é dada por:

$$\varepsilon = H \sigma, \quad (1)$$

onde a matriz H possui, em geral, 36 elementos associados às seis deformações e seis tensões no ponto de estudo. Tendo em vista a deformação da amostra nas seis direções, a lei de Bragg deve ser generalizada, e é dada por:

$$n\lambda = 2d^{\text{hkl}} \text{sen}(\theta^{\text{hkl}}), \quad (2)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do nêutron incidente no material, d^{hkl} é a distância interplanar da rede cristalina, $2\theta^{\text{hkl}}$ é o ângulo de *take-off* e hkl são os índices de Miller. Frequentemente, o método mais utilizado na determinação da tensão residual por difração de nêutrons é o chamado método da múltipla exposição [11]. Nesta metodologia, a relação entre deformação e tensão é escrita em função de um sistema de coordenadas ortonormais que coincidem com

os eixos principais da amostra. Esta por sua vez, sofre rotações azimutais (Φ) e polares (ψ) para cada medição dos nêutrons difratados, permitindo obter a relação:

$$\frac{\Delta d}{d_0} \sim \sigma \Phi \sin^2(\psi) \quad (3)$$

onde $(\Delta d/d_0)$ fornece a variação percentual da distância interplanar de um grão para um dado par de ângulos ψ e Φ . A principal vantagem deste método está no estabelecimento da linearidade de $\Delta d/d_0$ como uma função de $\sin^2(\psi)$, a qual permite-nos a obtenção de σ_ϕ (tensão no plano azimutal). A determinação completa do tensor de deformação requer medições nas 6 direções independentes [9,12]. Dentro do arranjo experimental, as medidas em diferentes direções são possíveis por meio do uso de um goniômetro, que rotaciona e desloca o objeto estudado na mesa de amostra. Não obstante, as medidas desses ângulos de rotação e de $\Delta d/d_0$ viabilizam a determinação da matriz H.

3. SIMULAÇÕES

Atualmente o BH-10 abriga uma estrutura remanescente de um espectrômetro de três eixos desativado. Deste, grande parte de seus componentes e estrutura seguem preservados e aptos para a implementação de um difratômetro de tensão residual. Detectores de posição, fluxo e divergência são alocados no local do monocromador, no local da amostra (após a fenda primária e antes da fenda secundária) e no detector final. Não obstante, testa-se a sensibilidade dos resultados frente à variação das dimensões das fendas, que definem o volume de gauge nominal [12], e suas distâncias à amostra. Os casos investigados consistem em diferentes aberturas de *slits* primárias e secundárias, assim como suas distâncias ao centro da amostra (e goniômetro).

3.1. Arranjo experimental

A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do caminho percorrido pelo feixe de nêutrons desde o *core* do reator, pelos componentes do instrumento, até o detector final após a amostra. A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos componentes do difratômetro utilizados nas simulações [11].

Tabela 1 – Parâmetros dos componentes do difratômetro utilizados nas simulações

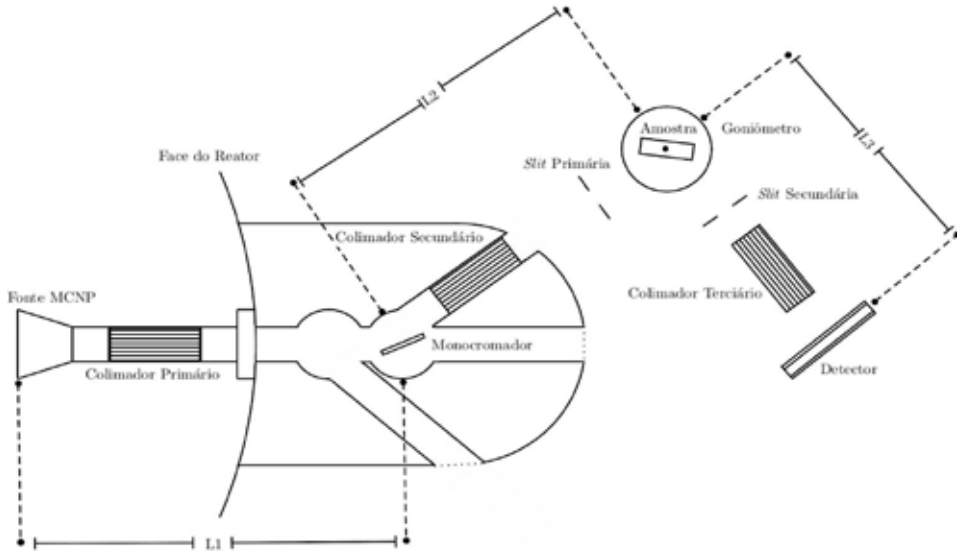
Componentes	Características
Colimador Primário (segundo estágio) Tipo: Soller	Seção transversal: 4, 445 × 4, 1275 cm ² Comprimento: 80 cm (25 cm) Divergência horizontal: 27' (divergência vertical: 1°27')
Monocromador	PG(002) $d = 3, 354\text{Å}$
Colimador Secundário Tipo: Soller	Seção transversal: 4, 445 × 4, 1275 cm ² Comprimento: 80 cm Divergência horizontal: 27'
Amostra	Volume: 45 cm ³ (5 cm × 3 cm × 3 cm)
Colimador terciário Tipo: Soller	Seção transversal: 4, 445 × 4, 1275 cm ² Comprimento: 45 cm Divergência horizontal: 48'
Detector	Área: 30 × 30 cm ²

Apesar do estudo apenas considerar os componentes já existentes no IEA-R1, testa-se também quais componentes poderiam ser alterados a fim de garantir melhores resultados (maior fluxo no local da amostra e menor divergência). O feixe de nêutrons utilizados nas simulações são inseridos no McStas por meio do componente “Virtual_mcnp_input()”, que lê um arquivo gerado previamente pelo código MCNP do núcleo do reator IEA-R1.

4. RESULTADOS

Dentro da configuração básica do difratômetro, observa-se que a escolha do monocromador é fundamental, uma vez que o ângulo de *take-off* (20°) é fixo, conforme descrito na Figura 1. Deste modo, faz-se necessário a utilização de um monocromador que favoreça a difração dos nêutrons mais abundantes do espectro do feixe inicial. De acordo com o detector virtual alocado antes do monocromador, verifica-se que o pico da distribuição de nêutrons térmicos corresponde ao comprimento de onda de 1, 15Å. Apesar do monocromador utilizado difratar preferencialmente em $\lambda = 2, 29\text{Å}$, detecta-se o pico mencionado de 1, 15Å por meio de difrações de segunda ordem. A difração deste e de outros picos gera um efeito indesejado de feixe não-monocromático incidindo sobre a amostra. Por sua vez, as simulações também indicam que existe um excedente de nêutrons epitérmicos ($\lambda < 0, 5\text{Å}$), que ocasiona valores superestimados de fluxo em cerca de 84% na Tabela 2. De acordo com a literatura [9], o valor mínimo de fluxo no local da amostra deve ser $5 \times 10^4 \text{n/cm}^2 \text{s}$ e a FWHM (máxima largura meia-altura) máxima de 0,8° (para um ângulo de espalhamento de 90°).

Figura 1 – Esquema do *layout* básico do difratômetro de nêutrons para medidas de tensão residual do IEA-R1. Distâncias Fonte–Monocromador, Monocromador–Amostra e Amostra–Detector são dadas, respectivamente, por 3,25 m, 1,65 m e 1,00 m.



Segundo a Tabela 2, é possível verificar que todos os casos com slits, cujas áreas são maiores que 25 cm^2 , atendem a exigência mínima de fluxo (já considerando os valores superestimados em 84%). Em todos os casos apresentados, a área do detector virtual utilizado para medir o fluxo no local da amostra possui 15 cm^2 . Somado a este fato, verifica-se que de modo geral, aproximadamente todos os nêutrons que passam pela slit primária passam posteriormente pelo local da amostra. Deste modo, os valores de fluxo com áreas de slits menores que 25 cm^2 podem ter seus valores melhorados, quando são considerados volumes de gauge menores. Isto é, pode-se diminuir a área do detector e aumentar o fluxo no local da amostra. Por outro lado, o sistema de colimadores e monocromador geram, de acordo com Caglioti [14], uma FWHM teórica de $1,66^\circ$. Nestas condições, verifica-se a necessidade de utilizar colimadores com menor divergência (maior número de placas paralelas) para diminuir o valor da FWHM.

Tabela 2 – Resultados das simulações de Monte Carlo para o fluxo de nêutrons

Área da <i>slit</i> 1 (mm x mm)	Distância <i>slit</i> primária- amostra (cm)	Fluxo (n/ cm ² s) na <i>slit</i> primária	Fluxo (n/cm ² s) na amostra
2 × 1	5	6,3 × 10 ⁶	8,3 × 10 ³
2 × 1	10	6,7 × 10 ⁶	8,9 × 10 ³
2 × 1	20	3,2 × 10 ⁷	2,0 × 10 ⁴
2 × 1	30	3,0 × 10 ⁷	2,0 × 10 ⁴
5 × 2,5	5	1,1 × 10 ⁸	9,0 × 10 ⁵
5 × 2,5	10	7,1 × 10 ⁷	6,0 × 10 ⁵
5 × 2,5	20	4,0 × 10 ⁸	3,3 × 10 ⁵
5 × 2,5	30	5,4 × 10 ⁷	4,5 × 10 ⁵
10 × 5	5	1,2 × 10 ⁸	4,1 × 10 ⁶
10 × 5	10	1,1 × 10 ⁸	3,7 × 10 ⁶
10 × 5	20	6,2 × 10 ⁷	2,1 × 10 ⁶
10 × 5	30	6,7 × 10 ⁷	2,2 × 10 ⁶
50 × 25	5	4,3 × 10 ⁷	3,6 × 10 ⁷
50 × 25	10	4,2 × 10 ⁷	3,5 × 10 ⁷
50 × 25	20	4,3 × 10 ⁷	3,6 × 10 ⁷
50 × 25	30	4,5 × 10 ⁷	3,6 × 10 ⁷

5. CONCLUSÕES

Por meio deste estudo prévio, concluímos que a instalação de um difratômetro de tensão residual no IEA-R1, utilizando somente os componentes disponíveis, é inviável. De acordo com os resultados podemos verificar que, para algumas configurações específicas, os valores de fluxos obtidos atendem as exigências mínimas para o correto funcionamento do difratômetro de tensão residual, segundo a literatura [9]. Entretanto, testes prévios da FWHM demonstram que o sistema deve possuir uma menor divergência. Também verificamos a necessidade de utilização de um filtro (a ser estudado) para diminuir o background de nêutrons epitérmicos, assim como eliminar os picos de outras ordens. A alteração do monocromador PG (002) para PG (004) também pode contribuir para evitar esta interferência. Futuramente, pretendemos simular estes casos para otimizar o sistema estudado e garantir as exigências de fluxo para menores dimensões de fendas, assim como garantir uma máxima divergência de 0,8°.

AGRADECIMENTOS

APSS e LPO agradecem o CNPq pelo suporte financeiro por meio dos processos 381565/2018-1 e 380183/2019-6, respectivamente.

REFERÊNCIAS

1. KIRSTEIN, O.; LUZIN, V.; BRULE, A.; NGUYEN, H.; TAWFIK, D. Kowari – OPAL's residual-stress diffractometer and its application to materials science and engineering. *Advanced Materials Research*, v. 41-42, p. 439-444, 2008.
2. BROWN, D.; BERNARDIN, J.; CARPENTER, J.; CLAUSEN, B.; SPERNJAK, D.; THOMPSON, J. Neutron diffraction measurements of residual stress in additively manufactured stainless steel. *Materials Science & Engineering A*, v. 678, p. 291-298, 2016.
3. FITZPATRICK, M.; LODINI, A. *Analysis of residual stress by diffraction using neutron and synchrotron radiation*. Londres: Taylor & Francis, 2003.
4. LEFMANN, K.; Nielsen, K. A general software package for neutron ray-tracing simulations. *Neutrons News*, v. 10, p. 20-23, 1999.
5. BRULE, A.; Kirstein, O. Residual stress diffractometer Kowari at the Australian research reactor Opal: status of the project. *Physica B*, v. 385-386, p. 1040-1042, 2006.
6. KIRSTEIN, O.; BRULE, A.; NGUYEN, H.; Luzin, V. Kowari – The residual-stress diffractometer for engineering applications at Opal. *Materials Science Forum*, v. 571-572, p. 213-217, 2008.
7. BOIN, M.; Wimpory, R. E3: Residual stress neutron diffractometer at BER II. *Journal of large-scale research facilities*, v. 2, p. 1-8, 2016.
8. PIRLING, T.; BRUNO, G.; WITHERS, P. SALSA: Advances in residual stress measurement at ILL. *Materials Science Forum*, v. 524-525, p. 217-222, 2006.
9. PARANJPE, S. *et al.* Measurement of residual stress in materials using neutrons. In: TECHNICAL MEETING – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA), 13-17 out. 2003, Viena/Áustria. *Proceedings* [...]. 2003.
10. BEER, F. *et al.* *Mecânica do materiais*. Porto Alegre: AMGH Editora, 2008.
11. STEUWER, A. *et al.* The $\sin^2\psi$ -method in pulsed neutron transmission. *Journal of Neutron Research*, v. 2-4, p. 289-294, 2001.

12. HUTCHINGS, M.; WITHERS, P.; HOLDEN, T.; LORRENTZEN, T. *Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction*. Londres: Taylor & Francis, 2005.
13. FUHRMANN, C. *Projeto e construção de um espectrômetro de cristal de três eixos para nêutrons e verificação do desempenho por meio da medida das relações de dispersão do cobre*. 1979. 91 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Energia Atômica (IEA), São Paulo, 1979. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/9333>.
14. CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, v. 3, p. 223-228, 1958.

ANÁLISE DOS DADOS DE MANUTENÇÃO CORRETIVA E PREDITIVA DO CONJUNTO MOTOBOMBA NO CIRCUITO PRIMÁRIO DE REFRIGERAÇÃO DO REATOR IEA-R1

Alexandre Rubio de Oliveira, Thadeu das Neves Conti

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN – SP)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

alexandre.rubio@alumni.usp.br

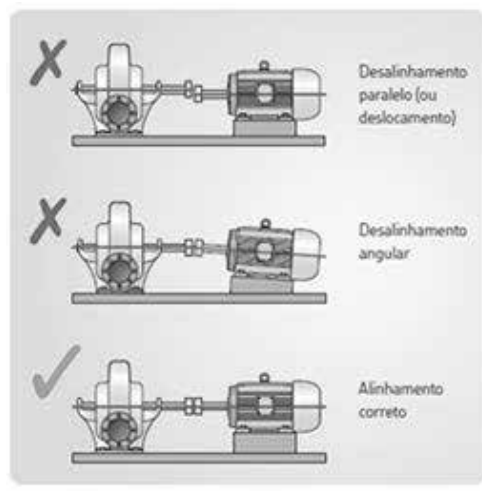
tnconti@ipen.br

RESUMO

Os níveis excessivos de vibração e ruído associados às bombas industriais são uma preocupação cada vez maior – tanto por razões de desempenho quanto pela conformidade com a legislação existente. Frequentemente, as causas raízes dos níveis excessivos de vibração e ruído estão relacionadas ao alinhamento deficiente dos eixos (Figura 1), lubrificação inadequada, procedimento de montagem incorreto e arranjos de rolamentos inadequados ou arrefecimento ineficiente. Seja qual for

a causa, altos níveis de vibração aumentam o atrito, o consumo de energia e o desgaste de componentes, muitas vezes levando a manutenção com custos elevados, paradas não programadas e falhas prematuras [1]. De acordo com Piotrowski [2], o principal objetivo do alinhamento é aumentar o tempo de vida operacional das máquinas rotativas. Para atingir esse objetivo, os componentes de máquinas com maior probabilidade de falha devem operar bem dentro de seus limites de projeto. Como as peças com maior probabilidade de falhar são os rolamentos, vedações, acoplamentos e eixos, a máquina alinhada reduzirá as forças axiais e radiais excessivas nos mancais para garantir maior vida útil e estabilidade do rotor sob condições operacionais dinâmicas. O alinhamento reduzirá a possibilidade de falha do eixo devido a fadiga cíclica, minimizará a quantidade de desgaste nos componentes do acoplamento, aliviará a quantidade de flexão do eixo e manterá as folgas internas adequadas do rotor [2].

Figura 1 – Comparativo do conjunto desalinhado e alinhado.



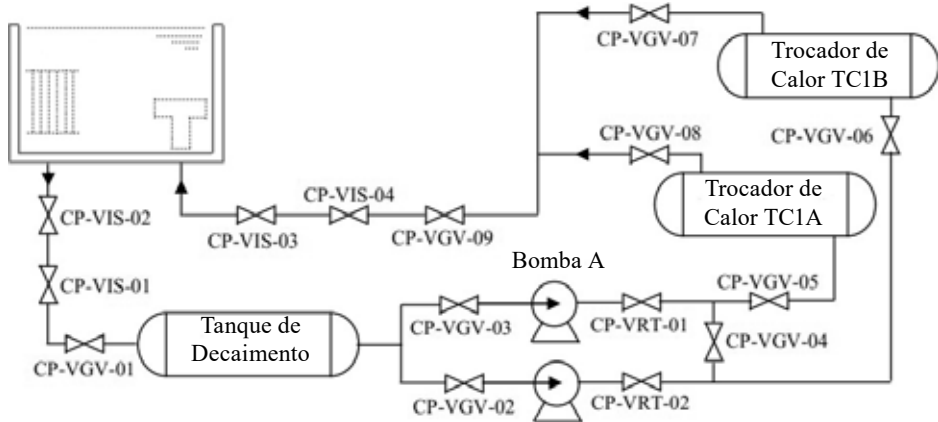
Fonte: [1]

1. INTRODUÇÃO

A função do circuito primário é manter o núcleo do reator refrigerado (Figura 2), portanto o bom funcionamento do sistema de refrigeração, em especial das bombas do circuito primário evita acidentes graves. O funcionamento adequado das bombas e de todos os seus componentes é fundamental para que o circuito primário desempenhe com eficiência e segurança a sua função de refrigeração. A bomba de refrigeração e seus componentes, por serem vitais para o funcionamento

do processo, requerem uma atenção especial na manutenção para formar dados suficientes durante as tomadas de decisões precisas nas intervenções da equipe de manutenção, por isso a proposta do trabalho é analisar o comportamento dos conjuntos motobomba A e B, do circuito primário do reator IEA-R1, com o auxílio da análise de vibração de nível global, alinhamento de eixos por laser e histórico de manutenção corretiva e preditiva para avaliar o seu funcionamento e identificar seus pontos críticos.

Figura 2 – Fluxograma simplificado do sistema primário IEA-R1.

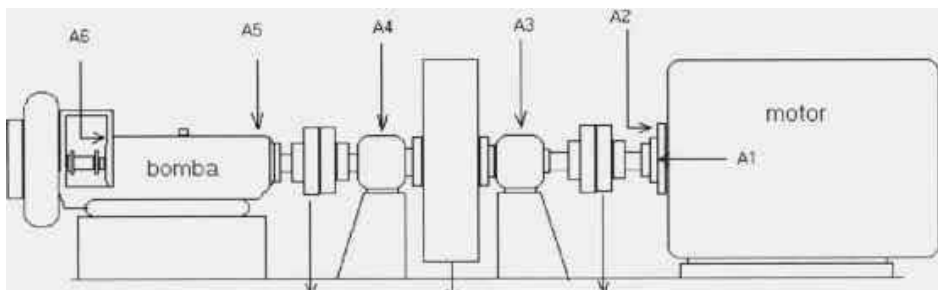


Fonte: [3]

2. COLETA DE DADOS DE VIBRAÇÃO

O conjunto motobomba do reator é monitorado por meio de seis sensores de vibração fixados nos pontos vitais do equipamento com as identificações de A1 a A6 (Figura 3).

Figura 3 – Pontos vitais dos sensores de vibração.



Fonte: [4]

2.1 Primeira Etapa: Análise de dados de vibração das bombas do circuito primário

Os dados de vibração dos seis sensores identificados de A1 a A6 foram tabulados e plotados em gráficos representando a tendência do funcionamento de cada ponto monitorado. Com estes indicadores foi possível identificar os pontos mais críticos do sistema e as tendências de falhas para futuras tomadas de decisões das bombas A e B. Os mancais do volante de inércia e os da bomba, foram os mais prejudicados [5].

2.2 Segunda Etapa: Análise de dados dos Indicadores de manutenção

- MTBF

De acordo com o resultado das coletas, em 2015, a Bomba A apresentou o melhor rendimento com falhas que aconteciam a cada 1.069 horas, que é aproximadamente uma falha por ano, e em 2016 o pior rendimento com falhas a cada 122 horas, que é aproximadamente 1 falha por mês.

A Bomba B teve seu melhor rendimento em 2019 com falhas a cada 619 horas, que é aproximadamente duas falhas por ano, e o pior rendimento em 2015, com falhas a cada 67 horas, que é aproximadamente uma falha a cada três semanas [5].

- MTTR

De acordo com o resultado das coletas, em 2012 a Bomba A não teve manutenção corretiva, em 2014 o tempo médio de reparo foi 45 minutos, que representa o melhor rendimento da equipe de manutenção, e em 2018 foi a fase mais crítica com tempo médio de reparo de dezesseis horas.

A Bomba B não teve manutenção corretiva em 2018, em 2013, 2015 e 2017 o tempo médio de reparo foi de duas horas, que representa o melhor rendimento da equipe de manutenção, e 2012 foi o ano mais crítico da Bomba B, com tempo médio de reparo de 21 horas [5].

- DISPONIBILIDADE

As bombas estavam em todos os anos acima de 90% do tempo disponíveis para uso; apenas em 2012 a bomba B obteve disponibilidade abaixo de 90%.

A bomba A, em 2012, e a bomba B, em 2018, não apresentaram falhas, portanto, obtiveram 100% de disponibilidade.

Todas os anos as bombas conseguiram alcançar o indicador de classe mundial WCM (Word Class Maintenance) que hoje é considerado acima de 90%, com exceção da bomba B, em 2012 [5].

- **CONFIABILIDADE**

Mesmo com as bombas disponíveis para uso não significa que está confiável para o funcionamento do processo. A confiabilidade calculada foi considerada como a probabilidade de operação da bomba para o mês seguinte, equivalente a 96 horas de funcionamento levando em consideração o seu histórico de manutenção corretiva.

As melhores probabilidades de operações das bombas para o mês seguinte foram em 2012 para a bomba A, com aproximadamente 95% e 2014 e 2019 para a bomba B, com aproximadamente 86%.

As piores probabilidades de operações foram em 2015 para a bomba B, com aproximadamente 24%, e 2016 para a bomba A, com aproximadamente 46%.

Apenas em 2012 que a bomba A conseguiu ficar próximo do indicador de classe mundial WCM (Word Class Maintenance), que hoje é considerado acima de 95% [5].

- **PRODUTIVIDADE**

A produtividade individual de cada bomba, em que as piores condições de trabalho ocorreram em 2012 e 2015 foram da bomba A, respectivamente, com 117% e 131%, e em 2016 e 2019 da bomba B, respectivamente, com 172% e 108%.

As piores produtividades foram em 2013, 2014, 2016 e 2019 da bomba A, respectivamente, com 56%, 33%, 44% e 60% e em 2012, 2013, 2014, 2015 com a bomba B, respectivamente, com 23%, 32%, 40% e 8%.

As melhores produtividades foram em 2012, 2015, 2017 e 2018 da bomba A, respectivamente, com 117%, 131%, 86% e 99% e em 2016, 2017, 2018 e 2019 com a bomba B, respectivamente, com 172%, 97%, 92% e 108%

Nos anos de 2012, 2015, 2017 e 2018 a produtividade da bomba A e nos anos de 2016, 2017, 2018 e 2019 a produtividade da Bomba B conseguiram atingir o indicador de classe mundial WCM (Word Class Maintenance) que hoje é considerado acima de 72% [5].

2.3 Terceira Etapa: Análise de dados de corrente elétrica

Com os dados coletados foram calculados os consumos em kWh por ano para o funcionamento da refrigeração do circuito primário. De 2016 a 2018 foram os anos que representaram os consumos mais elevados durante as operações chegando a 381.000. kWh/Ano [5].

2.4 Quarta Etapa: Análise do Alinhamento por laser

Na utilização do alinhador a laser foi realizado uma verificação utilizando a função de trem de máquinas proporcionando realizar o alinhamento de três máquinas conectadas (motor, volante e bomba).

Foi constatado um desalinhamento, mas devido à deficiência do sistema de movimentação resolvemos realizar a verificação individual considerando bomba com volante de inércia e volante de inércia com motor elétrico [5].

3. CONCLUSÕES

Por meio da análise de vibração foram identificadas falhas pontuais nos equipamentos analisados: em um dos anos analisados os níveis de vibração obtiveram um aumento de mais de 50% comparado com outro ano, e uma tendência de falha, ao longo de oito anos de funcionamento, indicando que aqueles pontos específicos de medições não estavam em condições normais de funcionamento. Na coleta de vibração em agosto de 2019 a bomba B apresentou 7,75 mm/s de vibração no mancal 6 e foi retirada de operação.

O desalinhamento encontrado no conjunto motobomba indicou que esse equipamento está realizando um funcionamento inadequado dos pontos A3 a A5 e, inclusive, foi um dos causadores das manutenções corretivas realizadas. Estes pontos desalinhados são os causadores de vibrações mecânicas, aumento de temperatura e vazamentos de lubrificantes dos mancais.

Durante o alinhamento de eixos foi constatado uma falha do projeto, pois instalaram uma parede de chumbo, ao lado do motor elétrico, impedindo a realização do alinhamento por falta de espaço para encaixe das ferramentas de trabalho.

Um ponto importante analisado, e que também contribui para as falhas geradas nestes equipamentos, foi a falta do balanceamento de produtividade das bombas, que de alguma forma acaba sobrecarregando um equipamento mais que o outro. Por ser uma área com acesso controlado, o não balanceamento compromete a intervenção antecipada para fazer a manutenção.

Por ser um equipamento com acesso restrito, necessita de uma gestão de ativos de acordo com a Norma ABNT NBR ISO 55000 para que consiga alcançar os indicadores de classe mundial WCM (Word Class Maintenance), garantindo a confiabilidade do sistema. Os resultados esperados na gestão de ativos somente serão alcançados se houver medição sistemática, monitoramento, análise e avaliação dos ativos utilizando os indicadores de manutenção.

Outro ponto que se destacou foi o consumo de energia que pode gerar uma economia estimada em mais de 10% realizando o alinhamento de eixos. Conforme valores encontrados no alinhamento, o conjunto motobomba está operando sobrecarregado e, conseqüentemente, isso gera um aumento de corrente elétrica.

4. TRABALHOS FUTUROS

- Inteligência artificial: Análise do comportamento do equipamento para tomada de decisão estimando o momento de parada conforme o uso do equipamento e não apenas realizar a manutenção preventiva independente do uso.
- Monitoramento remoto das bombas e motores com diagnóstico por meio de relatórios abrangentes disponíveis por smartphone, tablet ou notebook utilizando sensor triaxial que oferece o monitoramento contínuo de vibração e temperatura.
- Método para predição de confiabilidade (LCC – Life Cycle Cost), ou seja, por ser um equipamento utilizado em áreas de riscos com contatos limitados pode-se calcular a vida útil programando somente uma troca. São projetos de equipamentos que funcionam em um período livre de manutenção.
- Medição de espessura da voluta bomba com ultrassom para acompanhamento do desgaste. Como a bomba transporta um produto contaminado, não existe nenhum controle da condição do equipamento referente a corrosão no seu interior.
- Análise de temperatura para verificar os pontos críticos do equipamento. A análise de temperatura da máquina fixa e máquina móvel é muito importante, pois caso tenha diferenças de temperatura necessita fazer uma compensação térmica no alinhamento do conjunto.
- Troca do sistema de vedação de gaxeta por selo mecânico. No sistema atual a vedação é gaxeta e existe um gotejamento de produto que fica exposto ao ambiente e, por ser um produto contaminado, a recomendação seria selo mecânico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer toda a equipe do reator IEA-R1 especialmente para o Marcos Rodrigues de Carvalho e Mauro Onofre Martins que disponibilizaram diversas horas de trabalho contribuindo com as coletas de dados. Gostaria de agradecer também a minha esposa, Daniele Leme, e meus filhos, Arthur Rubio e Davi Rubio, pelo incentivo e apoio nos momentos de estudo, pesquisa e elaboração deste trabalho. O Rafael Musarra, da Empresa R&DAMASCO Soluções Industriais, que nos ajudou na coleta de dados do alinhamento de eixos por laser e o professor orientador Thadeu das Neves Conti que está sempre nos ajudando a encontrar a melhor solução para resolução dos problemas.

REFERÊNCIAS

1. SKF. *Vibração e ruído reduzidos*. Disponível em: <http://www.skf.com/br/industry-solutions/industrial-pumps/requirements/reduced-vibration-and-noise-levels/index.html>. Acesso em: 21 abr. 2017.
2. PIOTROWSKI, John. *Shaft alignment handbook*. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
3. FAINER, Gerson; FALOPPA, Altair A.; OLIVEIRA, Carlos A.; MATTAR NETO, Miguel. IEA-R1 primary and secondary coolant piping systems coupled stress analysis. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, 11th; MEETING ON REACTOR PHYSICS AND THERMAL HYDRAULICS, 18th; MEETING ON NUCLEAR INDUSTRY, 3rd, 24-29, nov. 2013, Recife-PE. Proceedings [...]. São Paulo: ABEN, 2013. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/17366>.*
4. BENEVENUTI, Érion de Lima. *Metodologia para monitoração e diagnóstico de vibração das bombas moto-operadas do circuito primário de refrigeração do reator IEA-R1*. 2004. 221 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Reatores) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2004.
5. OLIVEIRA, A. R. *Análise dos dados de manutenção corretiva e preditiva do conjunto motobomba no circuito primário de refrigeração do reator IEA-R1*. 2020. 110 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.85.2020.tde-06112020-123449>.

ANÁLISE DOS RADIONUCLÍDEOS ENCONTRADOS NA ÁGUA DO REATOR IEA-R1

*Guilherme S. Zahn, Regina B. Ticianelli,
Paulo S. C. da Silva, Frederico A. Genezini*

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

RESUMO

O reator IEA-R1 é do tipo piscina aberta, construído nos anos 1950. Nos últimos anos, ele opera a 4,5MW por oito horas às segundas, terças e quartas. Em todo dia de operação, duas amostras da água do reator são retiradas, uma antes de o reator ser ligado pela manhã e outra em torno das 16h, próximo ao final as operação. Essas amostras são contadas em um detector HPGe por 1500 s para verificar possíveis problemas com os elementos combustíveis, entre outros. Neste trabalho, os resultados obtidos nessas análises ao longo de alguns meses de 2019 são discutidos em termos dos radionuclídeos encontrados, bem como da dependência da sua atividade com o tempo.

1. INTRODUÇÃO

IEA-R1 é o reator mais antigo em operação no Brasil, e também o maior reator de pesquisa do país. É um reator tipo piscina aberta construído no final dos anos 1950, com uma potência nominal de 5MW; nos últimos anos, no entanto, ele opera 8,5h por dia (das 7h30 às 16h, principalmente), três dias por semana (de segunda a quarta), a 4,5MW.

A água da piscina do reator nuclear é um elemento essencial na operação segura do reator [1] e, como esta entra em contato próximo com o núcleo, onde o fluxo neutrônico é mais alto, ela deve ser altamente desmineralizada para reduzir a formação de radionuclídeos por irradiação com nêutrons. Além disso, a água da piscina é um excelente indicador de problemas nos elementos combustíveis, já que qualquer vazamento irá inevitavelmente introduzir produtos de fissão na água da piscina.

Como parte do processo de garantia da qualidade do reator IEA-R1, a água da sua piscina é analisada duas vezes por dia para verificar a presença de radionuclídeos que possam indicar problemas, seja nos elementos combustíveis ou no processo de purificação da água. Para tal, 100 mL da água da piscina são coletados duas vezes por dia de operação, uma às 7h, antes do reator ser ligado, e outra às 15h, próximo ao final da operação diária. A radiação gama emitida por essa água é então analisada em um detector HPGe, e no espectro resultante checa-se a presença de picos gama espúrios. A coleta da água propriamente dita é feita utilizando-se uma pequena bomba conectada a uma torneira, e a água é coletada diretamente sobre o núcleo, a 1 m de profundidade (ou seja, a aproximadamente 5 m do topo do núcleo) em um recipiente plástico.

Neste trabalho, as amostras de água do reator foram contadas em um detector HPGe caracterizado para identificar e quantificar os radionuclídeos mais relevantes encontrados; as medidas foram feitas ao longo de dois meses, para permitir uma discussão sobre a dependência das atividades com o tempo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após as amostras de água serem coletadas pelos operadores do reator e analisada da maneira usual (ou seja, num detector HPGe convencional), como exigido pela garantia de qualidade do reator, as mesmas amostras foram contadas uma segunda vez, num detector HPGe caracterizado, de modo a obter-se valores precisos para as atividades dos radionuclídeos presentes na amostra; como consequência

deste procedimento, as amostras de água foram contadas entre trinta e quarenta minutos após a coleta.

O detector utilizado foi um HPGe marca Canberra, tipo *Extended Range*, com 40% de eficiência nominal e janela de compósito de carbono; o detector foi caracterizado na fábrica, de modo que sua eficiência pode ser calculada precisamente usando-se o software LabSOCS, também da Canberra [2].

As amostras foram contadas por 1500 s (tempo vivo) e os espectros foram analisados usando o software Genie-2000, também da Canberra. O primeiro passo na identificação dos nuclídeos foi feito usando-se a rotina NID (*Nuclide IDentification*, ou identificação de nuclídeos) do Genie-2000 com uma biblioteca de nuclídeos especialmente preparada que inclui os produtos de fissão mais comuns, além de uma série de produtos de ativação neutrônica que poderiam ser encontrados na piscina. Como o software falhou em identificar nuclídeos que estavam claramente presentes, um segundo passo foi então incluído no procedimento, localizando-se as transições gama mais intensas que não foram associadas automaticamente a nenhum nuclídeo e associando-as manualmente aos nuclídeos correspondentes. As eficiências de detecção utilizadas no cálculo das atividades foi a obtida no software LabSOCS, as intensidades gama foram obtidas de [3]. Usando estes dados, a atividade de cada radionuclídeo foi determinada pela Equação 1, em que A é a atividade total na amostra de 100 mL, cps é o número de contagens por segundo de uma transição específica, $\varepsilon(E)$ é a eficiência para esta energia e I_γ é a intensidade da transição. Quando mais de uma transição foi associada ao mesmo radionuclídeo, uma média ponderada pelo inverso do quadrado das incertezas foi empregada para chegar-se ao resultado final. É importante ressaltar que não foi feita nenhuma correção para o decaimento da amostra desde a sua coleta.

$$A = \frac{cps}{\varepsilon(E) \cdot I_\gamma} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais nuclídeos identificados nas amostras de água são mostrados na Tabela 1, junto com suas meias-vidas e as transições gama usadas na sua identificação e quantificação. Deve-se ressaltar que, como as análises foram feitas entre 30 e 40 minutos após a água ser coletada da piscina, nuclídeos de meia-vida curta que se espera encontrar na água da piscina do reator, como ^{16}N e ^{28}Al , por exemplo [1], não puderam ser observados. Além disso, o pico de 511keV da aniquilação elétron-pósitron foi observado mas não pode ser associado unicamente a qualquer

nuclídeo específico, já que pode advir de qualquer nuclídeo emissor de β^+ e, numa proporção menor, também de qualquer nuclídeo que emita radiação gama de alta energia que possa gerar pósitrons pelo processo de produção de pares.

A Figura 1 mostra a variação das atividades dos nuclídeos identificados, a figura do lado esquerdo refere-se às amostras matinais enquanto a do lado direito mostra os resultados obtidos com as amostras da tarde.

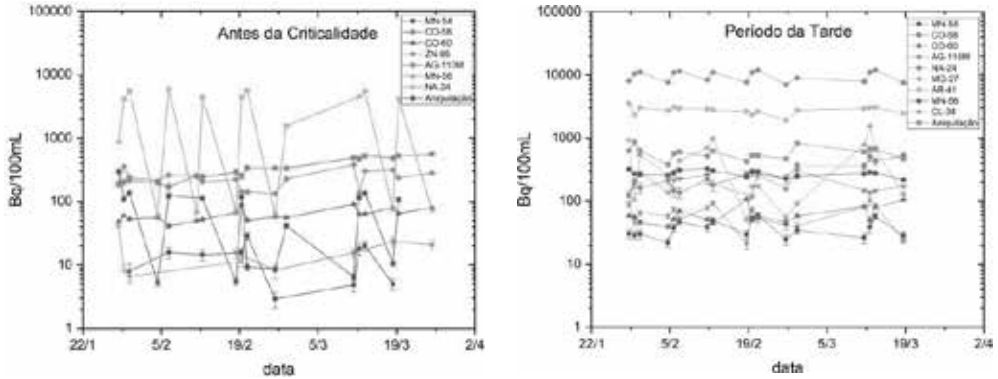
Tabela 1 – – Dados básicos sobre os radionuclídeos identificados – os dados nucleares foram extraídos de [3]

Radionuclídeo	Energia da transição gama (keV)	Meia-vida
24Na	1368,6 ¹	14,96 horas
27Mg	843,7; 1014,4	9,46 minutos
38Cl	1642,7; 2167,4	37,2 minutos
41Ar	1293,6	109,3 minutos
54Mn	834,8	312,3 dias
56Mn	846,8; 1810,8; 2113,1	2,58 horas
58Co	810,8	70,86 dias
60Co	1173,2; 1332,5	5,27 anos
65Zn	1115,5	244,3 dias
110mAg	657,8; 706,7; 763,9; 884,7; 937,5; 1384,3; 1505,0	249,8 dias
Aniquilação	511	Indefinido ²

A transição gama extremamente intensa de 2754,0 keV estava acima da faixa de operação do detector e não pôde ser observada; os picos de escape simples e duplo referentes a ela foram observados, mas não foram utilizados na quantificação.

A emissão de 511 keV é consequência de qualquer processo de aniquilação elétron-pósitron, de modo que não pode ser unicamente associada a qualquer nuclídeo – ela pode, no entanto, ser um bom indicador da presença de nuclídeos emissores β^+ .

Figura 1 – Variação das atividades dos núclídeos com a data de amostragem; à esquerda estão os resultados referentes às amostras coletadas logo antes da partida do reator, e à direita, às amostras coletadas com o reator em operação, próximo à hora da parada.



De maneira geral, como o reator fica desligado por mais de quinze horas toda noite, as amostras colhidas antes da partida (manhã) apresentam basicamente isótopos de meia-vida longa, enquanto alguns de meia-vida mais curta podem ser observados nas amostras da tarde; além disso, como o reator opera de segunda-feira a quarta-feira e fica desligado da tarde de quarta-feira até a manhã da segunda-feira seguinte, pode-se observar uma variação semanal – esta é mais perceptível nas atividades de ^{24}Na das amostras matinais. Também pode-se observar que a atividade dos núclídeos de meia-vida mais longa tendem a crescer com o tempo – isso pode ser facilmente percebido nas atividades do ^{58}Co e ^{60}Co .

Observando-se os radionuclídeos identificados, alguns trabalhos na literatura [4-6] indicam que ^{24}Na e ^{27}Mg são produzidos em reatores a partir das reações $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ e $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$, uma vez que o Al é o principal componente do encapsulamento dos elementos combustíveis – o núclídeo ^{28}Al , produzido diretamente a partir da ativação neutrônica direta do Al, tem meia-vida curta (2,2 minutos) e desse modo não seria observado nessas medidas. ^{38}Cl e ^{41}Ar também são comumente encontrados na água de reatores nucleares, originando-se na ativação neutrônica de Cl e Ar, respectivamente. Os isótopos de magnésio, cobalto e zinco originam-se na ativação de componentes do aço usado na superfície interna da piscina e na tubulação do circuito primário de refrigeração, e $^{110\text{m}}\text{Ag}$ vem da ativação da prata usada nas barras de controle.

Alguns radionuclídeos com atividade muito baixa foram identificados em um número pequeno de amostras, mas não foram incluídos na presente análise e mereceriam uma inspeção mais cuidadosa, possivelmente com um tempo de

contagem bastante superior aos 1500s usados neste trabalho. Entre estes estão ^{59}Fe , da ativação do aço, e também alguns isótopos de índio, das barras de controle.

Um resultado muito importante é que nenhum nuclídeo ligado diretamente à irradiação de urânio (^{239}Np , ^{239}Pu , ^{137}Cs , entre outros) foi encontrado, indicando que a integridade dos elementos combustíveis está preservada.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho a água da piscina do reator IEA-R1 foi analisada e os radionuclídeos mais ativos nela presentes foram identificados. Estes nuclídeos puderam ser associados com a ativação de elementos atmosféricos, bem como com a ativação neutrônica de componentes do reator – principalmente do alumínio dos elementos combustíveis, do aço da superfície interna da piscina e da tubulação do circuito primário, e da prata das barras de controle. Por outro lado, nenhum nuclídeo associado com a ativação do urânio ou com a fissão foi encontrado, indicando que a integridade dos elementos combustíveis está preservada.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao corpo de operação do reator IEA-R1, sem o qual este trabalho não seria possível.

REFERÊNCIAS

1. IAEA. *Good practices for water quality management in research reactors and spent fuel storage facilities*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2011.
2. BRONSON, F. Validation of the accuracy of the LabSOCS software for mathematical efficiency calibration of Ge detectors for typical laboratory samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 255, p. 137-141, 2002.
3. CHU, S. Y. F.; EKSTRÖM, L. P.; FIRESTONE, R. B. *The Lund/LBNL Nuclear Data Search*. 1999. Disponível em: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/>.
4. MECK, R. A. *Argon-41 production by the OSU TRIGA-III reactor 1968*. Master of Science (General Science, Radiological Physics) – Oregon State University, Oregon, 1968.
5. KRISTAN, J. *et al. Radiation protection measurements around the TRIGA reactor of the Institute J. Stefan, Ljubljana*. Ljubljana, Iugoslávia,

1977. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/038/40038208.pdf.

6. AZIZ, A. *Gamma emitting radionuclides in the cooling system of pakistan research reactor*. PINSTECH-73-2, Pakistan Institute of Nuclear Science and Technology ISLAMABAD, 1973. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/04/071/4071749.pdf.

16 ANOS DE RESULTADOS DE DETERMINAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS EMISSORES GAMA NA ÁGUA DA PISCINA DO REATOR IEA-R1: UMA RETROSPECTIVA

*Marcelo Francis Máduar, Marcos Medrado de Alencar,
Luiz Flávio Lopes Teixeira, Marcelo Bessa Nisti*

Centro de Metrologia das Radiações – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
mmaduar@ipen.br

RESUMO

A avaliação dos parâmetros técnicos na operação do Reator de Pesquisas IEA-R1, em particular as características físico-químicas da água da piscina do IEA-R1, é parte integrante das atividades coordenadas pelo CRPq (Centro do Reator de Pesquisas) do IPEN. O Serviço de Gestão de Radiometria Ambiental realiza desde meados de 2003 a análise rotineira por espectrometria gama em amostras

da água da piscina do IEA-R1. Os radionuclídeos usualmente detectados são: Ag-110m, Co-58, Co-60, Cr-51, I-131, Mn-54, Na-24, Np-239, Te-132, W-187 e Zn-65. Alguns nuclídeos são detectados raramente, como Cs-137, Ba-140/La-140 e Ru-103. O radionuclídeo que apresenta regularmente a maior atividade é Na-24, com concentrações na faixa de 100 a 150 kBq/L, corrigida para o horário de desligamento do IEA-R1. Outros apresentam radioatividade da ordem de 10^2 a 10^3 Bq/L (Ag-110m, Co-58, Co-60, Cr-51 e W-187) e os restantes, poucos Bq/L. A principal conclusão, ao longo do tempo, é que o tempo de espera após o desligamento e coleta das amostras é o fator fundamental na definição de quais radionuclídeos são e quais não são passíveis de quantificação radiométrica. As medidas realizadas entre cinco e sete dias após o desligamento do reator fornecem um compromisso ótimo na detecção de nuclídeos de meia-vida inferior a um dia e limites de detecção aceitáveis para nuclídeos de meia-vida superior a dez dias.

1. INTRODUÇÃO

O CRPq, como parte de seu programa de Garantia da Qualidade, coordena a avaliação dos parâmetros técnicos na operação do Reator de Pesquisas IEA-R1, e particularmente a determinação regular e rotineira de diversos parâmetros físico-químicos da água da piscina do IEA-R1. Nesse programa, o SEGRA (Serviço de Gestão de Radiometria Ambiental), como prestação de serviços internos ao IPEN realiza desde meados dos anos 1990 a análise rotineira por espectrometria gama em amostras de água da piscina do IEA-R1, coletadas e encaminhadas regularmente pelo CRPq.

Neste trabalho, são apresentados os resultados agregados das análises no período de 2003 a 2019 e é feita uma avaliação qualitativa das particularidades na detecção de radionuclídeos específicos.

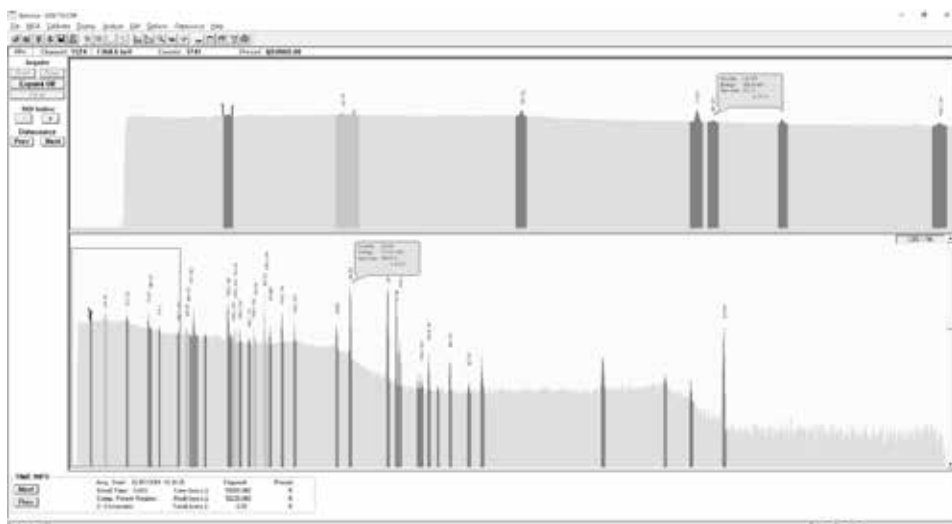
2. MÉTODOS

As amostras de água são semanalmente recebidas pelo Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA/SEGRA/CMR) desde meados dos anos 1990, que realiza inicialmente o registro e guarda das amostras até o momento da medida. A preparação da amostra para a medida é feita pela homogeneização manual e transferência de um volume de 850 mL para um frasco de polietileno de seção retangular, que é uma geometria padronizada no laboratório.

O sistema de medida é composto de um detector de germânio de alta pureza (HPGe) marca Intertechnique de configuração horizontal, com eficiência relativa

nominal de 15% na energia de 1,33 MeV. O frasco é colocado a uma distância de 1 cm da face frontal do encapsulamento do detector.

Figura 1 – Espectro de radiação gama da água da piscina do IEA-R1 obtido em 02/07/2019 e analisado por meio do Genie 2k.



O espectro gama resultante é adquirido com o uso do aplicativo Maestro e analisado com o uso do Genie 2k [1]. A Figura 1 apresenta um espectro de radiação gama típico da água da piscina do Reator IEA-R1, medido seis dias após o desligamento do mesmo e por um tempo útil de 50.000 segundos.

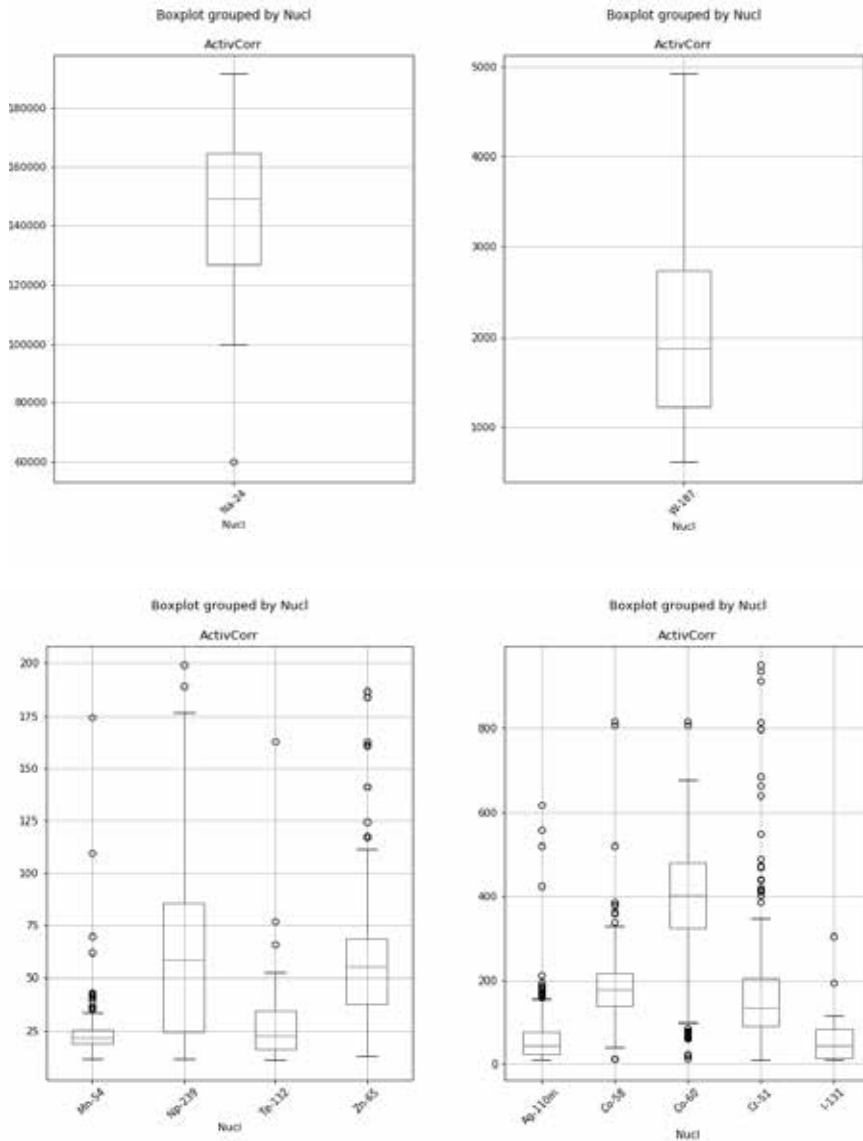
3. CONCENTRAÇÕES DOS RADIONUCLÍDEOS

Nas condições descritas, os radionuclídeos usualmente detectados são: Ag-110m, Co-58, Co-60, Cr-51, I-131, Mn-54, Na-24, Np-239, Te-132, W-187 e Zn-65. Alguns nuclídeos são detectados raramente, como Cs-137, Ba-140/La-140 e Ru-103.

A Figura 2 apresenta os dados agregados na forma de diagrama de caixa. Para cada radionuclídeo, são mostrados a mediana e o primeiro e terceiro quartis das concentrações de atividade em Bq/L na água da piscina do IEA-R1, de agosto de 2003 a julho de 2019.

O radionuclídeo que apresenta regularmente a maior atividade é Na-24, com concentrações na faixa de 100 a 150 kBq/L, corrigida para o horário de desligamento do Reator. Outros apresentam radioatividade da ordem de 10^2 a 10^3 Bq/L (Ag-110m, Co-58, Co-60, Cr-51 e W-187) e os restantes, poucos Bq/L.

Figura 2 – Diagramas de caixa das concentrações dos radionuclídeos em Bq/L, entre 2003 e 2019.



4. DISCUSSÃO

Em virtude dos radionuclídeos gerados possuírem ampla faixa de meias-vidas e de concentrações típicas na água, medidas após dezenas de minutos da coleta mostram o predomínio da atividade de gases nobres radioativos, especialmente Ar-41, Kr-87, Kr-88 e Xe-133. Porém, devido à subida da linha base do espectro,

a consequente elevação dos limites de detecção dos outros nuclídeos presentes pode inviabilizar a quantificação destes últimos.

Por sua vez, tempos de medida superiores a oito dias já comprometem a determinação de radionuclídeos com meia-vida inferior a um dia, como Na-24 e W-187.

Na época em que essa rotina foi estabelecida um estudo preliminar permitiu definir o tempo ótimo de medida da amostra, considerando a eficiência geral do sistema de medida, a geometria da amostra preparada para medida e as concentrações experimentais dos vários radionuclídeos detectados. Assim, o tempo de medida útil (live time) foi estabelecido em 50.000 segundos.

5. CONCLUSÕES

A principal conclusão, ao longo do tempo, é que o tempo de espera após o desligamento e coleta das amostras é o fator fundamental na definição de quais radionuclídeos são e quais não são passíveis de quantificação radiométrica.

As análises rotineiras mostraram, ao longo dos anos, que as medidas realizadas entre cinco e sete dias após o desligamento do Reator fornecem um compromisso ótimo na detecção de nuclídeos de meia-vida inferior a um dia e limites de detecção aceitáveis para nuclídeos de meia-vida superior a dez dias. Assim, na atualidade as análises são realizadas preferencialmente neste intervalo de tempo de espera.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos a toda a equipe da Radiometria Ambiental que colabora no processo de análises da água do IEA-R1 e à equipe do Centro do Reator de Pesquisas envolvida na amostragem e encaminhamento das amostras. E também a desenvolvedores de código aberto em Python, que oferecem poderosas ferramentas como NumPy [2] (biblioteca de análise numérica) e Pandas [3] (bancos de dados), indispensáveis na análise de dados agregados.

REFERÊNCIAS

1. CANBERRA Inc. *Genie 2000 gamma analysis software*. 2005. Disponível em: http://www.canberra.com/pdf/Products/SW_pdf/5gamma.pdf.
2. OLIPHANT. T. E. *A guide to NumPy*. Trelgol Publishing: EUA, 2006.
3. MCKINNEY, W. Data Structures for Statistical Computing in Python. In: 9th PYTHON IN SCIENCE CONFERENCE. 2010. *Proceedings* [...], 2010. p. 51-56.

MEDIDA DE DISTRIBUIÇÃO DE VAZÃO NO NÚCLEO DO REATOR IEA-R1 USANDO O ELEMENTO DMPV-01

Walmir M. Torres, Pedro E. Umbehaun, Delvonei A. Andrade

Centro de Engenharia Nuclear – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

wmtorres@ipen.br

RESUMO

O elemento *dummy* instrumentado DMPV-01 foi usado para medir a vazão em algumas posições do núcleo do reator IEA-R1 ocupadas por elementos combustíveis (EC). A vazão foi medida nas posições dos EC nº 152, 153, 169 e 170 referentes à configuração nº 210a de operação do reator. Com base nas medidas efetuadas pode-se concluir que uma parcela considerável de vazão não passa através dos EC e, portanto, não contribui para o seu resfriamento. Os valores de vazão medidos foram muito menores que os valores médios teóricos estimados, os quais estavam sendo usados como dados de entrada nas análises termo-hidráulicas do núcleo. Isso significa que pode estar havendo um desvio de vazão do núcleo muito maior do que

o esperado e desejado ou, que a vazão medida no circuito primário esteja incorreta. Também foram realizados testes para verificar a influência dos irradiadores presentes na configuração 210a, ou seja, o EIS (Elemento de Irradiação de Silício), os EIRA (Elemento de Irradiação Resfriado a Água) e a GI (Guia de Irradiação), na distribuição de vazão. Foi verificada também a influência da presença dos tubos porta-amostra nos orifícios do EIBE (Elemento de Irradiação de Berílio).

1. INTRODUÇÃO

Reatores de pesquisa do tipo piscina aberta, como o IEA-R1, geralmente utilizam elementos combustíveis do tipo placa plana conhecidos como MTR (Materials Testing Reactors). A segurança desses reatores está relacionada com a capacidade de resfriamento desses elementos combustíveis em qualquer estado de operação do reator. O sistema de resfriamento primário é projetado para fornecer vazão suficiente para manter a temperatura das placas combustíveis e do fluido de resfriamento abaixo de limites previamente estabelecidos.

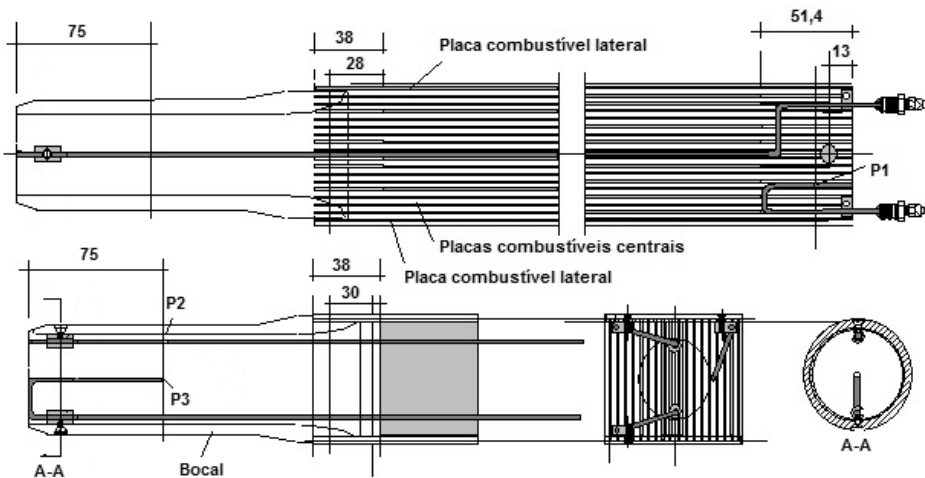
O IEA-R1 é um reator de pesquisas projetado para operar a 5 MW e é usado principalmente para pesquisas e produção de radioisótopos. Durante muitos anos, o IEA-R1 operou em 2 MW e com um núcleo formado por trinta elementos combustíveis. Para essas condições, as margens de segurança eram bastante grandes. Para possibilitar uma maior capacidade de pesquisas e produção, foi decidido em meados dos anos 1990 pelo aumento da potência de operação para 5 MW e um núcleo de 24 elementos combustíveis com um irradiador central de berílio. Análises termo-hidráulicas foram realizadas para essas novas condições e indicaram que as margens de segurança foram muito diminuídas. Por isso, é muito importante conhecer a vazão de resfriamento através dos elementos combustíveis.

2. DESCRIÇÃO DO ELEMENTO DMPV-01

O elemento *dummy* DMPV-01 foi desenvolvido para permitir a medida de vazão individual nos elementos combustíveis dentro do núcleo do reator, [1-2]. Ele tem as mesmas dimensões e quantidade de placas de um elemento combustível padrão utilizado no IEA-R1, exceto as placas combustíveis, que foram substituídas por placas de alumínio. Ele é instrumentado com tomadas de pressão estática (P1 e P2) e dinâmica (P3), que são usadas para medir a vazão que atravessa o elemento combustível, conforme mostra a Figura 1. Para medir as diferenças de pressão (P1-P2) e (P3-P2) foram usados dois transmissores de pressão diferencial (TPD1 e TPD2). Foi desenvolvido um dispositivo (recipiente) para abrigar estes

instrumentos. Este dispositivo tem a função de manter os instrumentos (TPD1 e TPD2) numa posição abaixo do nível da água da piscina, possibilitando com isso, que as linhas de pressão fiquem sempre cheias com água. O dispositivo possui ainda um sistema que permite o enchimento das linhas de pressão com água desmineralizada proveniente do sistema de tratamento de água do IEA-R1 e a expulsão das bolhas de ar dessas linhas. Com isso, evita-se a contaminação dos transmissores de pressão com a água da piscina.

Figura 1 – Desenho simplificado do elemento instrumentado DMPV-01.



2.1. Curva de Calibração do DMPV-01

O DMPV-01 foi instrumentado com tomadas de pressão estática (P1 e P2) e dinâmica (P3) que permitem, por meio de uma curva de calibração, medir a vazão que atravessa o mesmo. Os experimentos para a obtenção de dados para a construção da curva de calibração foram realizados na Bancada de Aferição de Vazão (BAV), conforme ilustra a Figura 2. A Figura 3 mostra a curva de calibração do DMPV-01 em termos de vazão volumétrica (m^3/h) e DP (mBar). A medida da vazão no circuito foi realizada por uma placa de orifício e um transmissor de pressão diferencial, e um termopar do tipo K de 1,5 mm de diâmetro foi usado para medir a temperatura da água durante os experimentos. Maiores detalhes com relação ao experimento de calibração do DMPV-01 podem ser vistos em [2].

Figura 2 – BAV adaptada para calibração do DMPV-01.

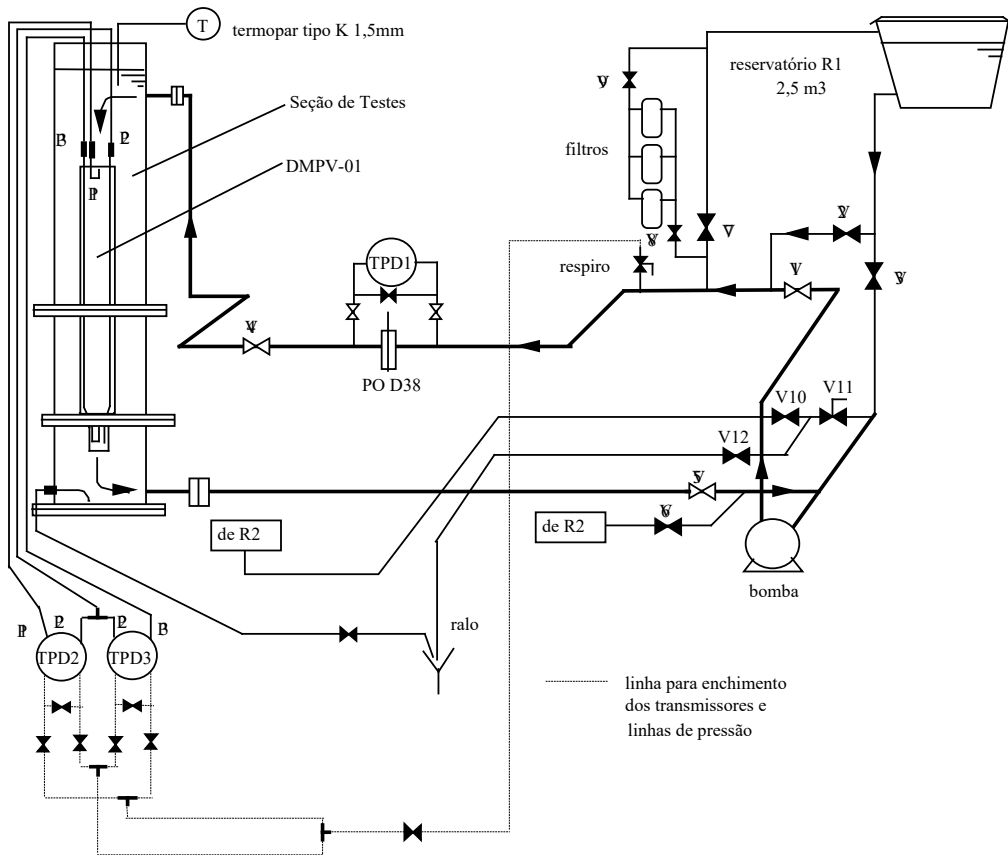
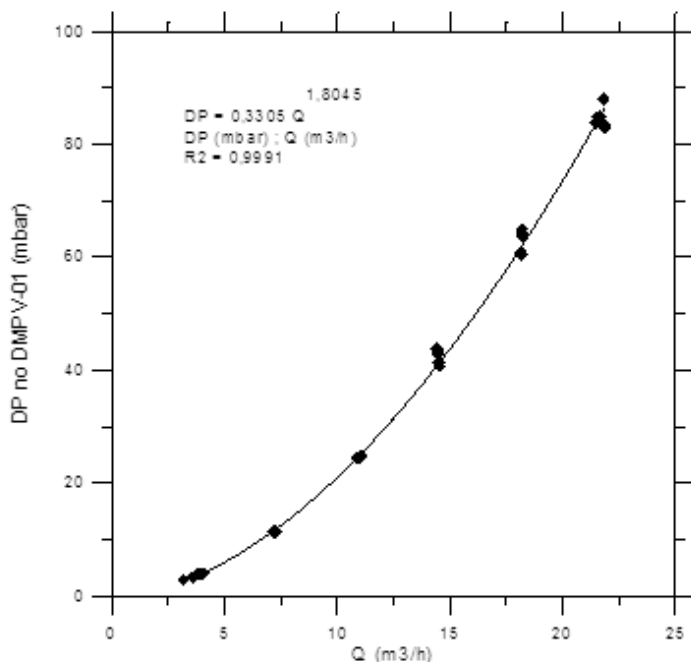


Figura 3 – Curva de calibração do DMPV-01.



2.2. Medida da distribuição de vazão no núcleo

A medida de distribuição de vazão no núcleo foi realizada na configuração 210a de operação com o reator desligado, conforme ilustra a Figura 4. As medidas de vazões correspondem às posições 152, 153, 169 e 170 da configuração 210a e foram realizados dez testes com o reator desligado. A Figura 5 apresenta os resultados.

A vazão teórica por elemento combustível, sem considerar as vazões entre elementos combustíveis e vazões através dos irradiadores, seria igual a vazão do sistema total dividida pela quantidade de elementos combustíveis ($N = 24$), ou seja,

$$Q = Q_{\text{total}} / N \quad (1)$$

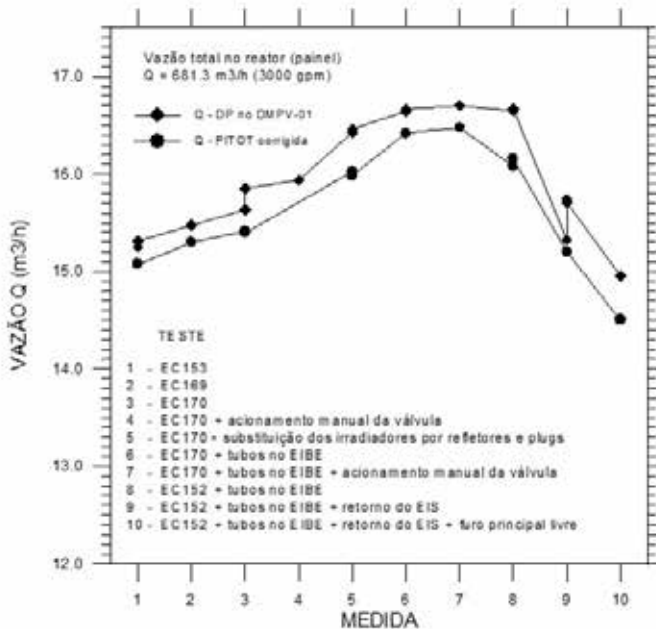
Para uma vazão de operação de 3000 gpm (681,3 m³/h), a vazão média teórica por elemento combustível seria $Q = 28,24 \text{ m}^3/\text{h}$. Observando a Figura 5, nota-se que as máximas vazões medidas foram da ordem de 16,80 m³/h (testes 6, 7 e 8). Isso indica que uma parcela considerável da vazão está passando por fora do núcleo e não está sendo eficiente em seu resfriamento, diminuindo assim as

margens de segurança. Estudos, testes e ações foram realizados para identificar, corrigir e diminuir essa vazão de desvio.

Figura 4 – Configuração 210a de operação do núcleo do reator IEA-R1.

ΔP	TD	TD	TD	TD	TD	TD	TS
TS	TS	TS	TS	TS	TS	TS	LIN
R	TS	R	EIRA	R	R	R	R
EIS	EIS	R	EIRA	R	GI	R	CF
EIS	EIS	EC 153	EC 168	EC 156	EC 160	EC 150	R
R	EIGRA I	EC 158	ECT 166	EC 169	ECT 180	EC 171	EIF
R	R	EC 164	EC 161	EIBE	EC 162	EC 163	R
R	EIGRA II	EC 159	ECT 179	EC 170	ECT 167	EC 154	R
S2	R	EC 152	EC 155	EC 157	EC 165	EC 151	S3
R	R	R	R	R	R	R	R

Figura 5 – Medidas de Vazão Volumétrica no Núcleo do Reator IEA-R1.



3. CONCLUSÕES

O elemento *dummy* instrumentado DMPV-01 foi usado para medir a distribuição de vazão no núcleo do reator IEA-R1. As medidas foram realizadas com o reator desligado para a configuração 210a do núcleo. Uma comparação entre os valores de vazão média teórica calculada por EC e os valores máximos medidos pelo DMPV-01 mostrou uma grande diferença entre os valores, indicando que uma parcela considerável de vazão não está passando pelo núcleo e, portanto, não está contribuindo para o seu resfriamento. Estudos e ações posteriores foram realizados visando o aumento da vazão através dos elementos combustíveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Engenharia Nuclear (CEENG), ao Centro do Combustível Nuclear (CECON) e ao Centro do Reator de Pesquisas (CRPq).

REFERÊNCIAS

1. LIMA, R. M.; OLIVEIRA, F. S. *Relatório descritivo de fabricação do elemento DMPV-01*. Relatório Descritivo de Fabricação nº RDF-DMPV-01/01 – R:00. Set. 2000.
2. TORRES, W. M. *Desenvolvimento do elemento DMPV-01 para medida de vazão no núcleo do reator IEA-R1*. Relatório Técnico nº PSE.CENT.IEAR1.001.00 – RELT.003.00. Mar. 2001.
3. UMBEHAUM, P. E.; ANDRADE, D. A. *Reavaliação das condições termo-hidráulicas do núcleo do Reator IEA-R1 para produção de molibdênio*. Relatório Técnico nº PSI.ROI.IEAR1.055 – RELT.001.00. Jul. 1999.

ESTUDOS E AÇÕES CORRETIVAS PARA AUMENTAR A VAZÃO DO NÚCLEO ATIVO DO REATOR IEA-R1

Walmir M. Torres, Pedro E. Umbehaun, Delvonei A. Andrade

Centro de Engenharia Nuclear – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
wmtorres@ipen.br

RESUMO

Este trabalho apresenta os estudos experimentais e medidas realizadas no reator IEA-R1, e as providências tomadas visando aumentar a vazão através do núcleo ativo do reator. A diminuição da vazão de desvio foi conseguida melhorando-se o posicionamento dos tampões e refletores de grafite e, também, pela colocação de uma peça, especialmente projetada e construída, na base do EIS obstruindo locais que permitiam a passagem de água. Uma câmara subaquática foi utilizada na investigação do problema. A correção da curva de vazão versus ΔP do bocal de vazão em aproximadamente 13% teve influência direta na vazão pelo núcleo. As medidas de vazão pelo núcleo ativo foram feitas utilizando-se o elemento DMPV-01. Com as providências tomadas, obteve-se um aumento na vazão média pelo núcleo ativo da ordem de 26% (de 15,5 m³/h/elemento para 19,5 m³/h/elemento).

Com o aumento da vazão pelo núcleo também houve um aumento da queda de pressão e o transmissor de pressão teve que ser calibrado numa faixa de pressão mais ampla (0 – 1000 mmH₂O), o dobro daquela que até então era usada (0 – 500 mmH₂O). Por isso foi necessário alterar o set-point de desligamento por baixa vazão para 3,5 V.

1. INTRODUÇÃO

Medidas preliminares de distribuição de vazão no núcleo do reator IEA-R1 [1-2] mostraram que uma parcela considerável de vazão não estava passando pelo núcleo ativo do reator, portanto, não sendo efetiva no resfriamento do mesmo, diminuindo assim as margens de segurança do reator. Um estudo foi realizado com objetivo de diminuir a vazão de desvio e conseqüentemente aumentar a vazão nos elementos combustíveis. Para isso, foi usada uma câmara subaquática resistente à radiação, com a qual foi possível identificar e corrigir vários pontos de desvio de vazão. Havia uma desconfiança, que neste estudo foi confirmada, sobre a medida de vazão do circuito primário de resfriamento. Esse ponto também foi verificado e constatou-se que no cálculo do coeficiente de descarga do bocal usado para medir vazão foi considerado um valor incorreto de β . O valor correto de β foi implementado ao sistema de medida de vazão e com isso houve um aumento de aproximadamente 13% na vazão. À seguir, são apresentados alguns problemas observados durante a verificação.

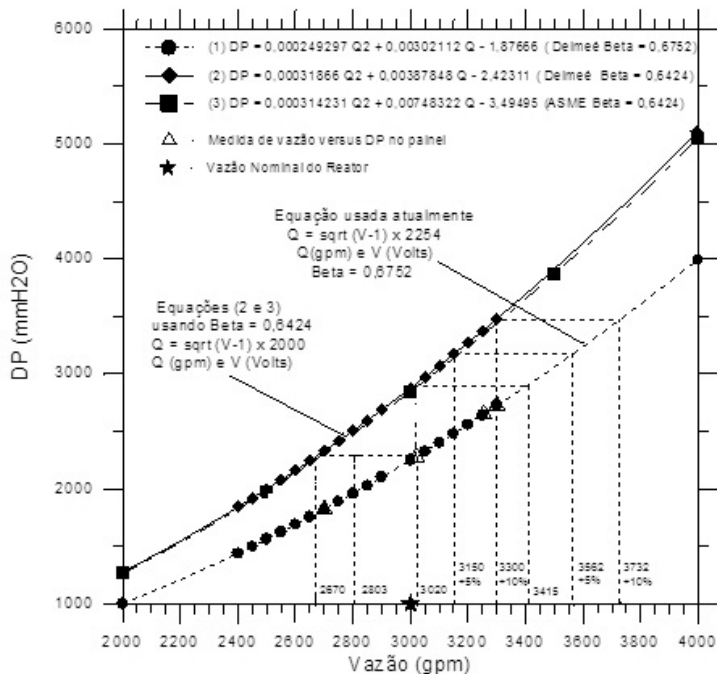
2. ESTUDO PARA AUMENTO DA VAZÃO NO NÚCLEO DO IEA-R1

Medidas de distribuição de vazão realizadas anteriormente com o elemento DMPV-01 [1-2] e relatadas em [3], mostraram que a distribuição de vazão pelos elementos combustíveis do núcleo do IEA-R1 é praticamente uniforme e que o valor médio (15,5 m³/h/elemento) estava muito abaixo do valor estimado (19,86 m³/h/elemento) em [4]. Para operações a 2 MW não existem problemas em operar com 15,5 m³/h/elemento, pois os fluxos de calor são baixos e compatíveis com essa vazão, conforme demonstra a análise termo-hidráulica apresentada em [5], não violando as margens de segurança do reator. Contudo, para operações a 5 MW, essa vazão é muito baixa e a análise termo-hidráulica [6] mostra que a temperatura nas placas atinge valores acima do recomendado.

2.1. Verificação do sistema de medida de vazão do circuito primário

Foi realizado um estudo sobre o sistema formado pelo bocal de vazão e transmissor de pressão diferencial. Esse estudo teve por base o relatório [7] de 1993 que trata da calibração de potência do reator IEA-R1 por balanço térmico. Foi detectado que, nos cálculos do coeficiente de descarga do bocal de vazão foi usado uma relação $\beta = 0,6752$ incorreta, enquanto a relação correta é $\beta = 0,6424$, conforme folha de dados do instrumento (observação: β é a relação entre o diâmetro da garganta do bocal de vazão e o diâmetro interno da tubulação onde ele está instalado). O uso da relação incorreta acarreta numa diferença para menos, da ordem de 13% na vazão, ou seja, para uma leitura de vazão no painel de 3000 gpm (681,3 m³/h), corresponderia a uma vazão real circulando no primário igual 2650 gpm (601,82 m³/h). Maiores detalhes podem ser vistos em [8]. Os cálculos da curva de vazão versus ΔP do bocal usando $\beta = 0,6424$ foram realizados por dois métodos distintos e os resultados praticamente coincidem. No primeiro, foi usado o método recomendado por Delmeé [9] sobre medidas de vazão, o mesmo que foi usado em [7], enquanto no segundo utilizou-se o método recomendado pela ASME [10]. A Figura 1 mostra as curvas obtidas e a curva que até então vinha sendo usada.

Figura 1 – Curva de ΔP versus Vazão do bocal de vazão do circuito primário do IEA-R1.



Tendo em vista o exposto acima, sugerimos adotar para o sistema de medida do circuito primário, a curva teórica de vazão *versus* ΔP calculada usando $\beta = 0,6424$. A equação corrigida que foi implementada ao sistema de medida de vazão é

$$Q = (V-1)^{1/2} \times 2000 \quad (1)$$

onde, Q (gpm) – vazão no circuito primário, V (volts) – sinal (1 – 5 V) do transmissor de pressão diferencial associado ao bocal de vazão.

2.2. Tampões

Foram inspecionados os tampões (plugues) simples e duplos que estão no núcleo e observou-se que alguns não estavam bem encaixados nos furos da placa matriz, causando desvios de vazão (Figura 2a). Observou-se também que alguns tampões do furo secundário não estavam encaixados no furo secundário e sim apoiados na placa matriz. Esses tampões foram retirados e recolocados na placa matriz até que se conseguisse o melhor encaixe possível. Essa operação foi acompanhada com o auxílio do sistema de inspeção visual com câmera subaquática.

2.3. Refletores de grafite

Os refletores de grafite posicionados na periferia do núcleo ativo foram observados e notou-se também que alguns não estavam bem encaixados na placa matriz, conforme mostra a Figura 2b. Eles também foram retirados e recolocados até conseguirmos um posicionamento um pouco melhor na placa matriz, no entanto, alguns refletores encontram-se deformados de forma que a única solução é a substituição dos mesmos. A deformação desses componentes não compromete a segurança do reator.

2.4. Elemento de Irradiação de Silício (EIS)

O EIS foi observado e verificou-se que os seus dois bocais em diagonal não se encaixavam na placa matriz, uma vez que as recomendações apresentadas na referência [12] não foram atendidas, porque a parte inferior da caixa ficava assentada sobre os pinos guia da placa matriz, deixando um caminho livre para a passagem de água através dos dois outros furos da placa matriz, conforme mostra a Figura 2c.

Para solucionar esse problema foi projetada e construída uma placa de alumínio com apenas dois furos em diagonal para encaixe dos bocais do EIS e com os furos para encaixe dos pinos guia da placa matriz [13]. Essa placa foi colocada entre a

placa matriz e a parte inferior do EIS, tapando os dois outros furos que permitiam a passagem de água, conforme mostra a Figura 2d.

2.5. Acoplamento da válvula de convecção (HEADER)

Foram feitas observações do acoplamento da válvula de convecção (header) com a flange inferior do cone de redução. Notou-se que o acoplamento da válvula não é perfeito pois existe um leve desalinhamento entre essas duas peças, conforme mostra a Figura 2e. Isso já havia sido observado anteriormente e foram feitas tentativas de alinhamento, sem, contudo, ter se obtido sucesso, conforme descrito em [3]. A Figura 2e mostra ainda que a borda do anel de vedação do header está visivelmente deformada, contribuindo para o acoplamento inadequado e desvio de vazão.

O núcleo foi afastado para permitir observações mais detalhadas das peças envolvidas no acoplamento. Notamos que o sensor que aciona o sistema de indicação de acoplamento (Figura 2f) não recolhe totalmente mesmo quando acionado por esforço mecânico da haste (acionamento manual). Isso indica que as duas peças não ficam face com face após o acoplamento e, portanto, existe um vão por onde ocorre a passagem de água. Testes feitos anteriormente [8], usando uma fita de tecido, acusaram vazão através do acoplamento sem, contudo, ser possível sua quantificação, mas que deve ser considerável, e portanto deve ser corrigida.

Aproveitou-se a oportunidade do núcleo estar afastado para a remoção do header. A peça foi colocada no saguão da piscina e então foi providenciado, na medida do possível, o reparo da região deformada do anel de vedação (Figura 2e). Após isso, ela foi recolocada em seu lugar e o núcleo reposicionado em seu local de operação. Contudo, devido ao desalinhamento observado, o anel perdeu a sua função de vedação.

2.6. Medidas com DMPV01

Para cada uma das providências tomadas foi realizada a medida de vazão com o DMPV-01. Entre as principais providências estão: a) correção da curva de vazão do bocal do circuito primário; b) fabricação de uma placa de alumínio para colocação sob o EIS; c) operação do reator com o EIBE e seus tubos de irradiação; e d) outras (substituição e reposicionamento de tampões, reposicionamento de refletores de grafite e melhoria no acoplamento do header com o flange do cone de redução). Com essas modificações, foi obtido um aumento de vazão no núcleo ativo da ordem de 26,5%. A Tabela 1 ilustra a contribuição de cada uma dessas

providências tomadas. A correção da curva do bocal teve uma parcela significativa no aumento da vazão.

Tabela 1 – Parcela de contribuição para aumento da vazão

Providência	Contribuição (%)
Correção da curva do Bocal	12,7
Placa sob o EIS	2,8
Operação com tubos no EIBE	2,2
Outras (tampões, refletores, header)	8,8
Total	26,5

Figura 2a – Tampões mal posicionados

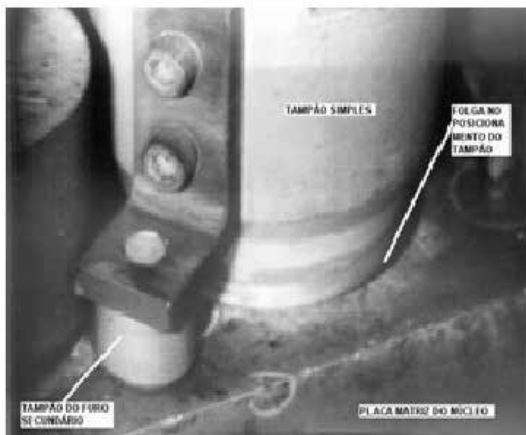


Figura 2b – Refletores de Grafite sobre os pinos

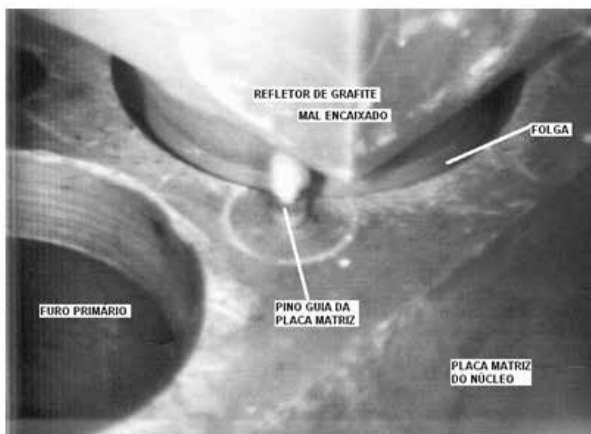


Figura 2c – Elemento de Irradiação Silício sobre pinos

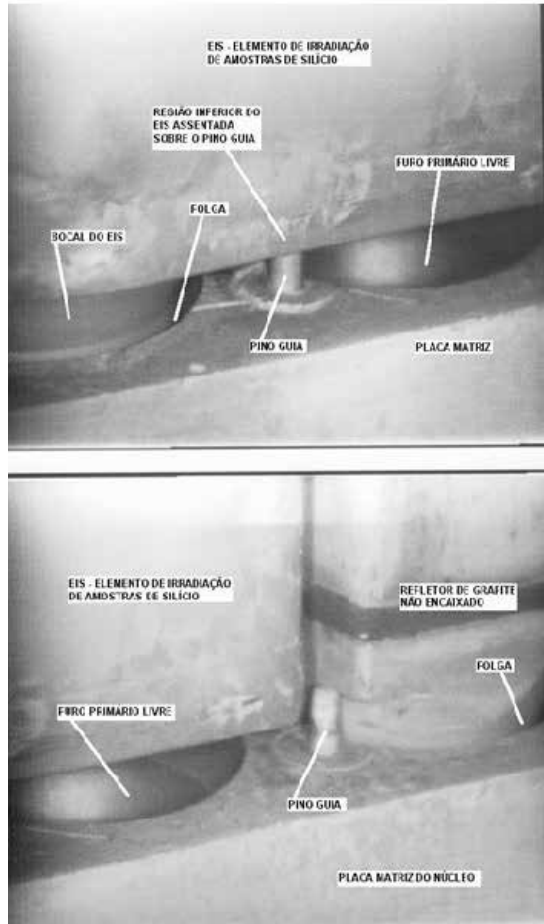


Figura 2d – Elemento de irradiação Silício sobre pinos com placa Alumínio

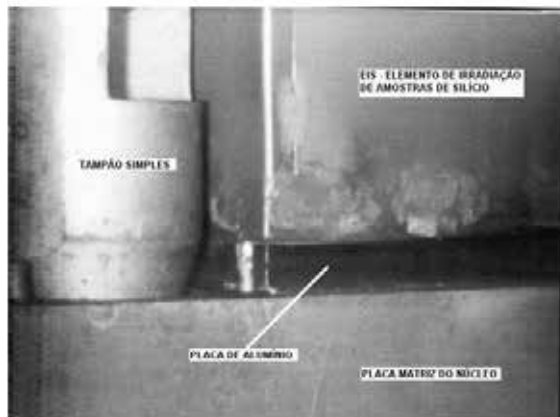


Figura 2e – Acoplamento do HEADER

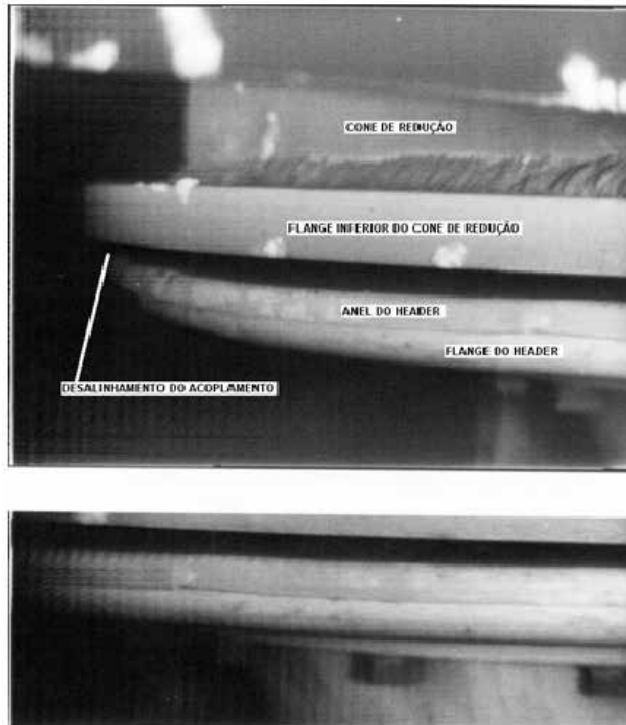
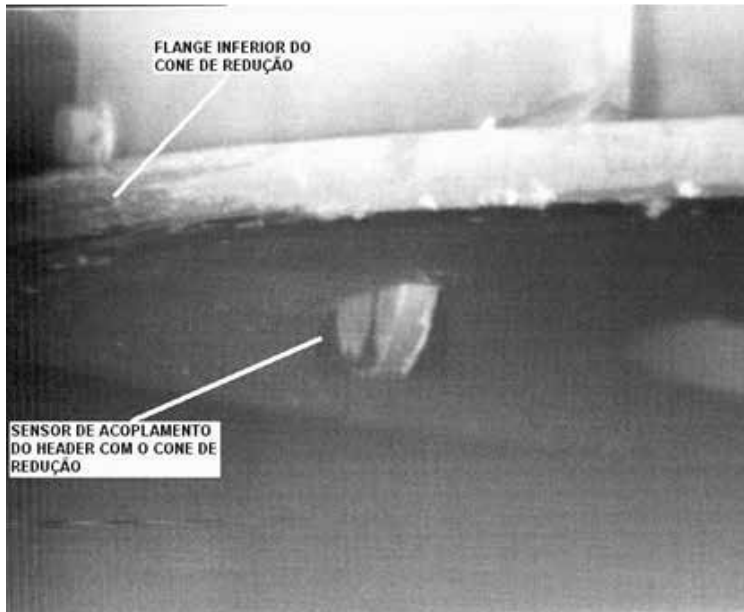


Figura 2f – Sensor de acoplamento do HEADER



O estudo mostra também que é importante o acompanhamento do comportamento da queda de pressão no núcleo do reator IEA-R1, pois ele dá uma indicação muito boa da vazão através dos EC e da vazão no circuito primário, conforme mostrou a comparação com as medidas obtidas com o DMPV-01. Para isso, é necessário que o sistema de medida de ΔP do núcleo esteja funcionando convenientemente. Uma das providências para que isso ocorra, é a necessidade de equalização das pressões nas linhas do transmissor de pressão antes do início das operações, ou seja, para a vazão no primário $Q = 0$ gpm o sinal correspondente no painel de controle deve ser $V = 1V$ ou muito próximo a este.

3. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta os estudos, as ações e os resultados de uma série de medidas experimentais realizadas para verificar o efeito de ações corretivas tomadas no sentido de obter uma vazão maior através do núcleo ativo do reator IEA-R1. Com as modificações realizadas, foi obtido um aumento de vazão no núcleo ativo da ordem de 26,5%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Engenharia Nuclear (CEENG), ao Centro do Combustível Nuclear (CECON) e ao Centro do Reator de Pesquisas (CRPq).

REFERÊNCIAS

- 1 LIMA, R. M.; OLIVEIRA, F. S. *Relatório descritivo de fabricação do elemento DMPV-01*. Relatório Descritivo de Fabricação nº RDF-DMPV-01/01 – R:00. Set. 2000.
- 2 TORRES, W.M. *Desenvolvimento do elemento DMPV-01 para medida de vazão no núcleo do reator IEA-R1*. Relatório Técnico nº PSE.CENT.IEAR1.001.00 – RELT.003.00. Mar. 2001.
- 3 TORRES, W. M. *Medida da distribuição de vazão no núcleo do reator IEA-R1 usando o elemento DMPV-01*. Relatório Técnico nº PSE.CENT.IEAR1.001.00 – RELT.004.00. Mar. 2001.
- 4 UMBEHAUM, P. E.; ANDRADE, D. A. *Reavaliação das condições termo-hidráulicas do núcleo do reator IEA-R1 para produção de molibdênio*. Relatório Técnico nº PSI.ROI.IEAR1.055 – RELT.001.00. Jul.1999.

- 5 YAMAGUCHI, M.; UMBEHAUM, P. E. *Relatório de mudança de configuração do núcleo do reator IEA-R1 (configuração 210B)*. Relatório Técnico nº PSE.CENF.IEAR1.007.00 – RELT.001.00. Maio 2001.
- 6 UMBEHAUM, P. E.; YAMAGUCHI, M. *Estudo neutrônico e termo-hidráulico para redução de urânio nas placas laterais*. Relatório Técnico nº PSE.CENT.IEAR1.036.00 – RELT.001.00. Set. 2001.
- 7 HIROMOTO, Y.; PASQUALETTO, H. MADI Fº, T. *Calibração do reator IEA-R1 por balanço térmico*. Relatório Técnico nº RP5100400004441-00- rev.00. Nov. 1993.
- 8 TORRES, W. M. *Reavaliação do coeficiente de descarga do bocal de vazão do circuito primário do IEA-R1*. Informação Técnica nº PSE.CENT.IEAR1.001.00 – INFT.001.00. Mar. 2001.
- 9 DELMEÉ, G. J. *Manual de medição de vazão*. São Paulo: Blucher, 1983.
- 10 BEAN, Howard S. (ed.). *Fluid meters: their theory and application*. 6th ed. New York: ASME, 1971.
- 11 SILVA, O. P. *Relatório de medição de vazão*. IEF – Automação. Jun. 2001.
- 12 UMBEHAUN, P. E.; MENDONÇA, A. G. *Análise termo-hidráulica do EIS*. Relatório Técnico nº PSI.ROI.IEAR1.026.00 – RELT.001.R00. Set. 1997.
- 13 SILVA, J. E. R. *Projeto da placa adaptadora do EIS do IEA-R1*. Relatório Técnico nº PSE.CENC.IEAR1.046.00 – RELT 001.00. Nov. 2001.

COMPARAÇÃO ENTRE A QUEDA DE PRESSÃO NO DMPV-01 E QUEDA DE PRESSÃO NO NÚCLEO DO REATOR IEA-R1 MEDIDA PELO INSTRUMENTO DO SISTEMA

Walmir M. Torres, Pedro E. Umbehaun, Delvonei A. Andrade

Centro de Engenharia Nuclear – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

wmtorres@ipen.br

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados de medidas experimentais de queda de pressão realizadas no reator IEA-R1 com o elemento instrumentado DMPV-01 [1-2]. Essas medidas foram comparadas com as medidas obtidas pelo dispositivo de medida de queda de pressão no núcleo. Desta comparação, concluiu-se que é possível utilizar as medidas do dispositivo de queda de pressão no núcleo para indiretamente estimar a vazão média através dos elementos combustíveis (EC) sem precisar usar o DMPV-01 cada vez que se deseje conhecer a vazão nos EC. A diferença entre as quedas de pressão foi da ordem de 6%, que resulta numa

diferença de $-3,3\%$ na vazão estimada. Portanto, a queda de pressão no núcleo pode ser uma boa medida para estimar a vazão média nos elementos combustíveis.

1. INTRODUÇÃO

Medidas de vazão através dos EC do reator IEA-R1 são muito importantes para a segurança do reator. As margens de segurança dependem da capacidade de resfriamento dos EC, que estão diretamente relacionadas com a vazão. Por isso, é importante conhecer a vazão que passa através dos EC. Para medir individualmente essa vazão utiliza-se o elemento instrumentado DMPV-01, o qual necessita de vários outros componentes e equipamentos. Medidas anteriores com o DMPV-01 mostraram que a distribuição de vazão no núcleo é praticamente uniforme, diferindo aproximadamente 4% entre a maior e menor vazão medida [3]. A ideia é comparar as medidas fornecidas pelo dispositivo de medida de queda de pressão do IEA-R1 ($DP_{\text{núcleo}}$) com as medidas de queda de pressão feitas com o DMPV-01 ($DP_{\text{DMPV-01}}$) e verificar se as medidas feitas com o dispositivo ($DP_{\text{núcleo}}$) podem ser usadas para indiretamente estimar a vazão média nos EC.

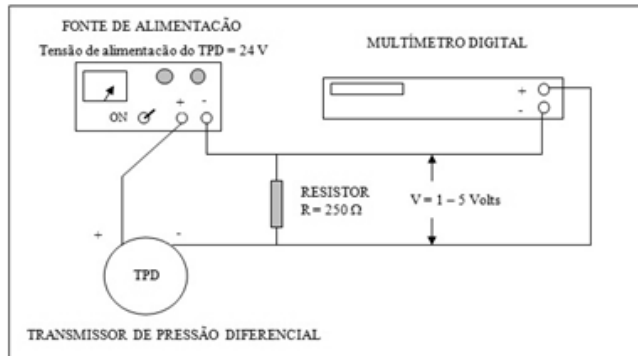
2. EXPERIMENTO

Foi realizado um experimento de medida de vazão no núcleo do reator IEA-R1 para verificação da vazão que passa através dos EC em função da vazão total no circuito primário do reator. O elemento instrumentado DMPV-01 foi posicionado entre dois elementos combustíveis de controle, na posição 64 da configuração nº 226 do núcleo do reator e o dispositivo de medida de queda de pressão no núcleo fica instalado na posição 01, conforme mostra a Figura 1. As medidas foram realizadas apenas na posição 64 devido ao fato constatado em medidas anteriores com o DMPV-01 de que a distribuição de vazão no núcleo ser praticamente uniforme [3]. Foram realizadas dez medidas em condições de estado estacionário, com o circuito primário operando com vazões entre 2700 gpm ($613 \text{ m}^3/\text{h}$) e 3600 gpm ($818 \text{ m}^3/\text{h}$), e incrementos de 100 gpm ($22,7 \text{ m}^3/\text{h}$) entre cada medida. Para cada uma das medidas foram registrados cinco valores. Um transmissor de pressão diferencial (TPD) Fisher foi utilizado para a medida de queda de pressão, juntamente com um multímetro digital HP 3457A com recursos estatísticos, além de uma fonte de 24 V, conforme Figura 2. Paralelamente, foram também registrados os valores de tensão do painel de controle do reator referentes ao TDP que mede a $DP_{\text{núcleo}}$. Estes valores são utilizados para comparação com aqueles obtidos com o DMPV-01.

Figura 1 – Configuração 226 do núcleo do IEA-R1 – DMPV-01 na posição 64

01 TS	02 TD	03 TD	04 TD	05 TD	06 TD	07 TD	08 TS
11 TS	12 TS	13 EIRA	14 EIRA	15 TS	16 G1	17 TS	18 CF-1
21 GR	22 EIRA	23 GR	24 EIRA	25 GR	26 GR	27 GR	28 GR
31 EIS	32 EIS	33 Be	34 EIRA	35 Be	36 EIRA	37 Be	38 Be
41 EIS	42 EIS	43 EC 184	44 EC 178	45 EC 185	46 EC 177	47 EC 183	48 Be
51 GR	52 Be A	53 EC 195	54 ECC 181	55 EC 186	56 ECC 198	57 EC 188	58 Be F
61 LIN	62 Be	63 EC 193	64 EC 172	65 EIBE	66 EC 173	67 EC 192	68 Be
71 GR	72 Be	73 EC 196	74 ECC 199	75 EC 187	76 ECC 182	77 EC 194	78 Be A
81 S2	82 Be	83 EC 197	84 EC 176	85 EC 191	86 EC 174	87 EC 200	88 Be
91 GR	92 GR	93 GR	94 GR	95 GR	96 GR	97 GR	98 GR

Figura 2 – Esquema de ligação dos TDP.



As quedas de pressão $DP_{DMPV-01}$ e $DP_{núcleo}$, e a vazão $Q_{DMPV-01}$ através do DMPV-01 são obtidas de forma indireta usando o sinal de tensão V (Volts) dos respectivos TPD associados a cada medida. A Figura 2 mostra um desenho esquemático da ligação elétrica dos TPD. As Equações 1 a 3 são utilizadas na conversão dos valores de tensão em DP (Equações 1 e 2) e DP (Equação 3) em vazão Q. A Equação 3 é a curva de calibração do DMPV-01 obtida experimentalmente em uma bancada de aferição de vazão. Os resultados das medidas são apresentados na Tabela 2.

$$DP_{núcleo} = (V_{núcleo} - 1) \times 1000/4, DP_{núcleo} \text{ (mmH}_2\text{O) e V (Volts)} \quad (1)$$

$$DP_{DMPV-01} = (V_{DMPV-01} - 1) \times 1600/4, DP_{DMPV-01} \text{ (mmH}_2\text{O) e V (Volts)} \quad (2)$$

$$Q_{\text{DMPV-01}} = (DP_{\text{DMPV-01}}/3,374)^{0,55417}, DP_{\text{DMPV-01}} \text{ (mmH}_2\text{O)} \text{ e } Q_{\text{DMPV-01}} \text{ (m}^3\text{/h)} \quad (3)$$

3. RESULTADOS

A Figura 3 mostra os resultados das medidas de queda de pressão pelo DMPV-01 e pelo dispositivo. As Figuras 4 e 5 mostram a diferença (mmH₂O) e a diferença (%) entre as medidas. Essa diferença muito provavelmente é decorrente do posicionamento do dispositivo no núcleo (posição 01), desfavorável na distribuição de vazão no núcleo. Entretanto, mesmo com essa posição desfavorável, pode-se observar da Figura 6 que a diferença percentual não é tão grande. Considerando que a relação entre $DP_{\text{DMPV-01}}$ e vazão $Q_{\text{DMPV-01}}$ é aproximadamente quadrática (Equação 3), a diferença entre a vazão calculada usando $DP_{\text{DMPV-01}}$ é da ordem de 3,3% maior (valor médio) quando comparada com o valor calculado usando $DP_{\text{núcleo}}$, conforme mostrado na Figura 6. A Figura 7 apresenta a curva ajustada aos dados de vazão calculados considerando as quedas de pressão medidas com $DP_{\text{DMPV-01}}$ e $DP_{\text{núcleo}}$.

Figura 3 – Queda de pressão $DP_{\text{DMPV-01}}$ e $DP_{\text{núcleo}}$ versus vazão no primário do IEA-R1.

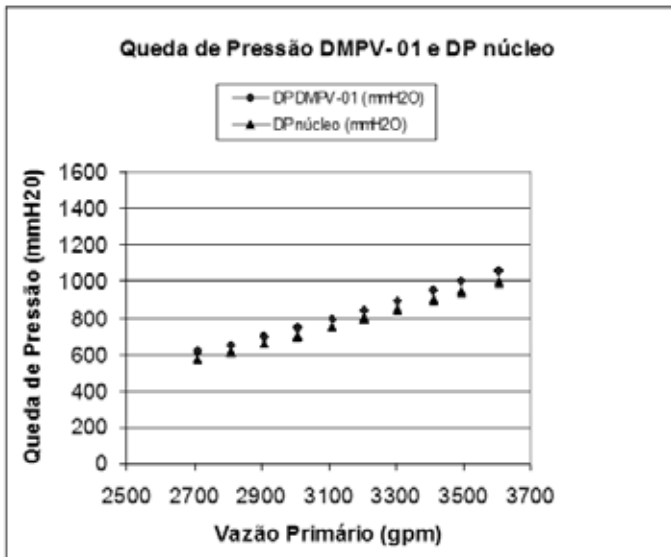


Figura 4 – Diferença entre o $DP_{DMPV-01}$ e $DP_{núcleo}$ versus vazão no primário do IEA-R1.

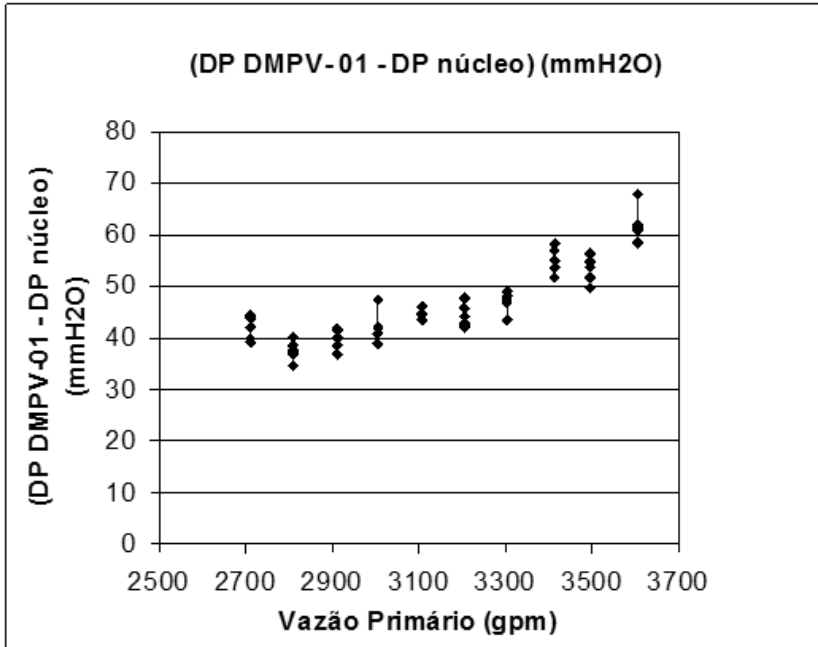


Figura 5 – Diferença percentual entre o $\Delta P_{DMPV-01}$ e $\Delta P_{núcleo}$ versus vazão no IEA-R1.

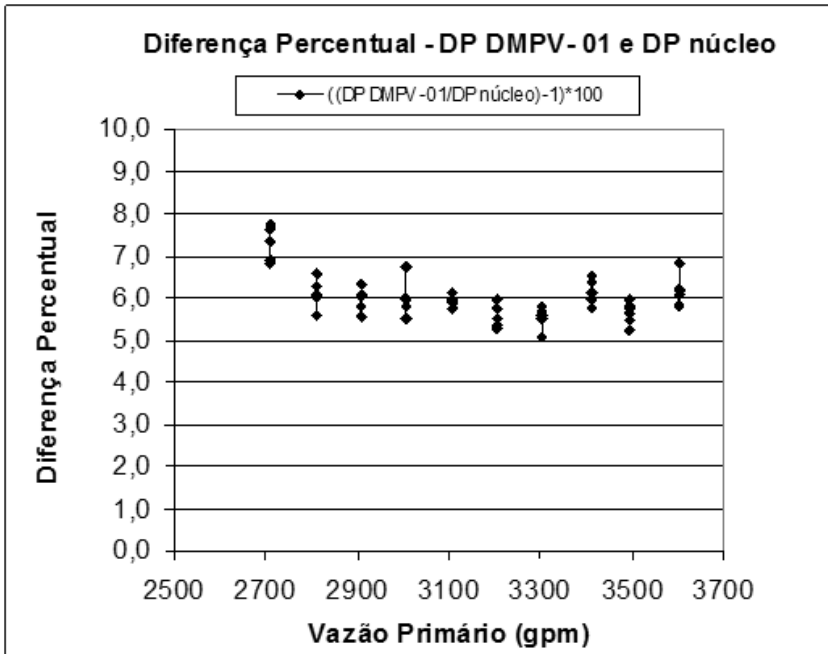


Figura 6 – Diferença percentual entre vazões com $DP_{DMPV-01}$ e $DP_{núcleo}$ (Eq. 3).

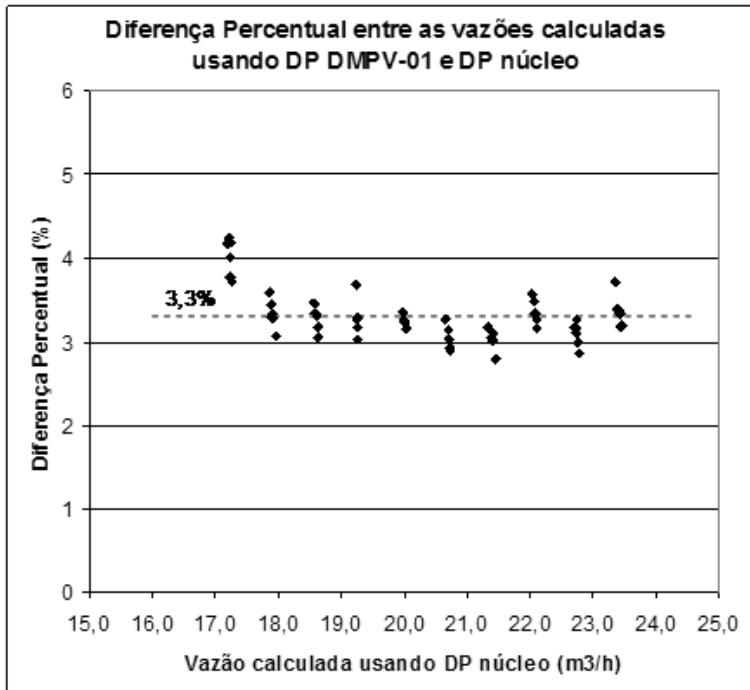
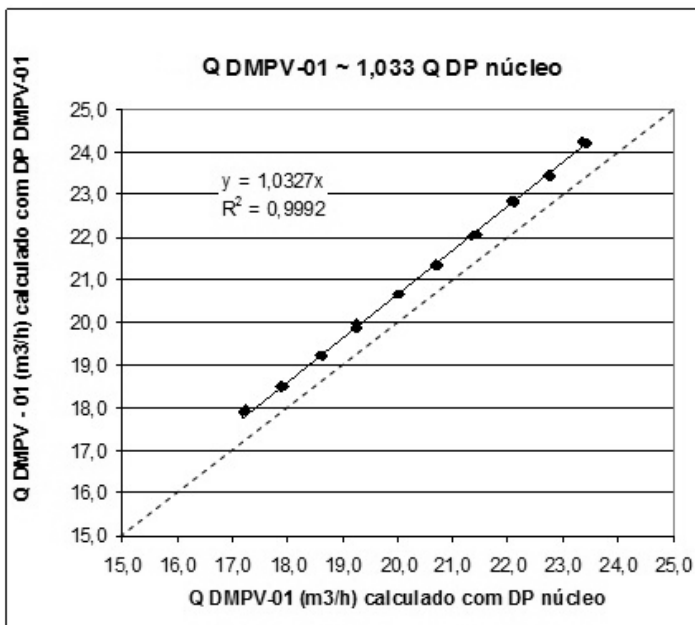


Figura 7 – Comparação entre as vazões calculadas com o $DP_{DMPV-01}$ e $DP_{núcleo}$ (Eq. 3).



4. CONCLUSÕES

A medida de queda de pressão no núcleo $DP_{\text{núcleo}}$ pode ser utilizada para se estimar a vazão média que está passando pelos elementos combustíveis do núcleo do IEA-R1. A vazão calculada utilizando a Equação 3 e o valor de $DP_{\text{núcleo}}$ é 3,3% menor que a vazão que seria medida com o elemento instrumentado DMPV-01. Sabendo que existe essa diferença, o valor de vazão pode ser corrigido em +3,3% para se obter uma vazão média pelos elementos combustíveis mais próxima do valor real.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Engenharia Nuclear (CEENG), ao Centro do Combustível Nuclear (CECON) e ao Centro do Reator de Pesquisas (CRPq).

REFERÊNCIAS

- 1 LIMA, R. M.; OLIVEIRA, F. S. *Relatório descritivo de fabricação do elemento DMPV-01*. Relatório Descritivo de Fabricação nº RDF-DMPV-01/01 – R:00. Set. 2000.
- 2 TORRES, W. M. *Desenvolvimento do elemento DMPV-01 para medida de vazão no núcleo do reator IEA-R1*. Relatório Técnico nº PSE.CENT.IEAR1.001.00 – RELT.003.00. Mar. 2001.
- 3 TORRES, W. M. *Medida da distribuição de vazão no núcleo do reator IEA-R1 usando o elemento DMPV-01*. Relatório Técnico nº PSE.CENT.IEAR1.001.00 – RELT.004.00. Mar. 2001.

DISTRIBUIÇÃO DE VAZÃO ENTRE OS CANAIS DE RESFRIAMENTO DO ELEMENTO COMBUSTÍVEL DO IEA-R1

*Walmir M. Torres¹, Pedro E. Umbehaun¹,
Delvonei A. Andrade¹, José A. B. Souza²*

¹Centro de Engenharia Nuclear – IPEN-CNEN/SP

²Centro do Combustível Nuclear – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo, – SP

wmtorres@ipen.br

RESUMO

Um elemento de combustível “*dummy*” instrumentado (DMPV-01) com as mesmas características geométricas de um elemento de combustível MTR foi projetado e construído para experimentos de medição de distribuição de vazão no núcleo do reator IEA-R1. Esse elemento instrumentado também foi usado para medir a distribuição de vazão entre os canais retangulares formados pelas placas do elemento combustível. Duas sondas com tomadas de pressão foram construídas e montadas dentro dos canais de escoamento para medir a queda de pressão, enquanto a velocidade de escoamento foi calculada usando uma equação

de queda de pressão para canais fechados. Este trabalho apresenta o procedimento experimental e os resultados da medição da distribuição de vazão entre os canais de escoamento. Os resultados mostram que a vazão nos canais periféricos é de 10% a 15% menor que a vazão média. É importante conhecer a vazão nos canais periféricos devido a incertezas nos valores da vazão no canal aberto formado entre dois elementos combustíveis adjacentes. Essas vazões são responsáveis pelo resfriamento de placas externas do elemento combustível.

1. INTRODUÇÃO

O IEA-R1 é um reator de pesquisa do tipo piscina de 5 MW que utiliza elementos combustíveis tipo MTR (Materials Testing Reactor) no núcleo. Cada elemento combustível possui dezoito placas de combustível montadas em duas placas de suporte laterais, formando dezessete canais de escoamento internos independentes. O núcleo ativo do reator, em um arranjo 5x5, possui vinte elementos combustíveis padrão, quatro elementos combustíveis de controle e um irradiador central de Berílio, montados em uma placa matriz quadrada 10x8. A operação segura do reator é garantida, mantendo-se margens de segurança adequadas em quaisquer condições operacionais. Essas margens de segurança (DNBR, ONB, CHF e temperatura máxima da superfície das placas combustíveis) são verificadas na análise termo-hidráulica (ATH) do núcleo. Para realizar a ATH é necessário conhecer alguns parâmetros, como: distribuição do fluxo de calor, características geométricas, propriedades dos materiais e as vazões através dos elementos combustíveis. As incertezas desses parâmetros também são necessárias para a ATH.

A vazão através dos elementos combustíveis é um parâmetro muito importante e é de difícil de determinação devido à complexidade geométrica do núcleo. A AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) TECDOC 233 [1] sugere que o cálculo da vazão através dos elementos combustíveis seja feito dividindo a vazão total do circuito primário do reator pelo número de elementos combustíveis. O valor de vazão obtido neste cálculo mostrou não ser uma boa aproximação para a ATH porque o núcleo possui elementos de combustíveis e outros componentes, como: refletores, irradiadores, plugues e ainda orifícios secundários, folgas e acoplamentos que desviam vazão. Um elemento de combustível “dummy” (DMPV-01) [2] foi projetado e construído para medir a distribuição da vazão entre os elementos de combustível do núcleo do reator IEA-R1. Ele é construído em alumínio com as mesmas dimensões de um elemento combustível padrão e possui tomadas de pressão estática na região de entrada e saída e possui uma tomada de pressão dinâmica no bocal de saída. Os valores medidos co DMPV-01 mostram

que a distribuição de vazão no núcleo é aproximadamente uniforme (diferença de 4% entre os valores máximos e mínimos) e que a vazão de resfriamento através dos elementos de combustíveis é menor que os valores calculado com base no TECDOC 233, indicando vazão de desvio por caminhos secundários [3]. A vazão primária total do IEA-R1 é de 681,3 m³/h (3000 gpm) e a vazão individual calculada do combustível, com base no TECDOC 233, é de 28,4 m³/h (125 gpm), enquanto a vazão média medida com o DMPV-01 é 19,8 m³/h, uma diferença aproximada de 43%.

Normalmente, a THA considera uma vazão uniforme através dos elementos combustíveis do núcleo do reator e, também, uma vazão distribuída uniformemente entre os canais de escoamento do elemento combustível. Isso não é completamente verdade, por exemplo, há uma distribuição de escoamento nos dois casos. No primeiro caso, foi observada uma pequena diferença experimental (4%) entre os elementos combustíveis do IEA-R1. No segundo caso, também foi realizado um experimento e o procedimento e os resultados são objetos deste trabalho.

2. EXPERIMENTO

O elemento combustível DMPV-01 foi utilizado para realizar um experimento para medir a distribuição de vazão entre os canais de escoamento (Figura 1). Ele foi montado no circuito experimental (Figura 2) que possui uma placa de orifício calibrada e um transmissor de pressão diferencial calibrado (DPT1) para medir a vazão total através do DMPV-01. Um termopar do tipo K foi usado para medir a temperatura do fluido durante o experimento e correções de propriedades.

Duas sondas foram construídas com tubo de 2,5 mm de diâmetro em aço inoxidável com duas tomadas de pressão separadas a 475 mm de distância. Essas sondas foram montadas dentro dos canais de escoamento do DMPV-01, na região central do canal para medir a queda de pressão com dois transdutores de pressão diferencial calibrados (DPT2 e DPT3). A Figura 3 mostra uma seção reta de dois elementos combustíveis adjacentes e detalhes dimensionais dos canais de escoamento de um elemento combustível padrão do IEA-R1. Os experimentos foram realizados em três vazões: 21,9 m³/h, 18,7 m³/h e 14,4 m³/h. A velocidade de escoamento e as vazões no canal foram calculadas usando a equação de queda de pressão para canais fechados.

Figura 1 – Elemento instrumentado DMPV-01.

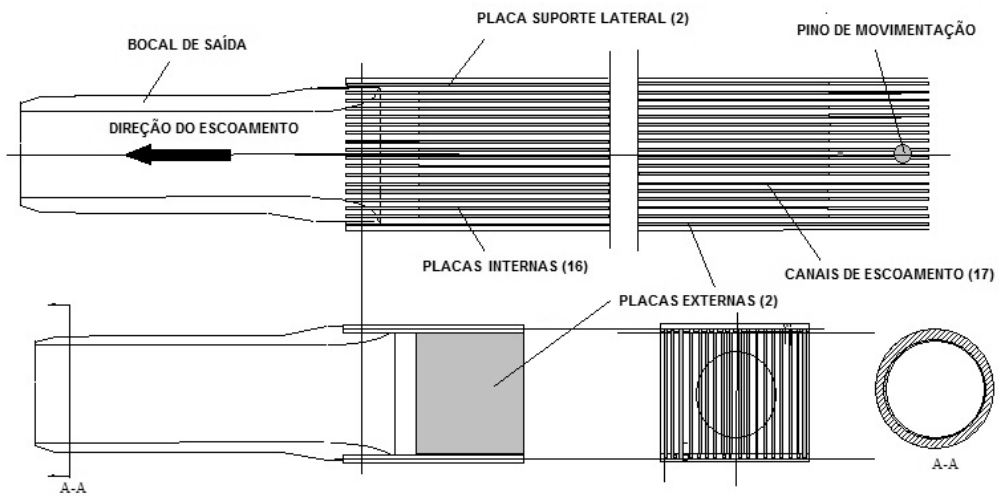


Figura 2 – Circuito experimental, instrumentos e DMPV-01.

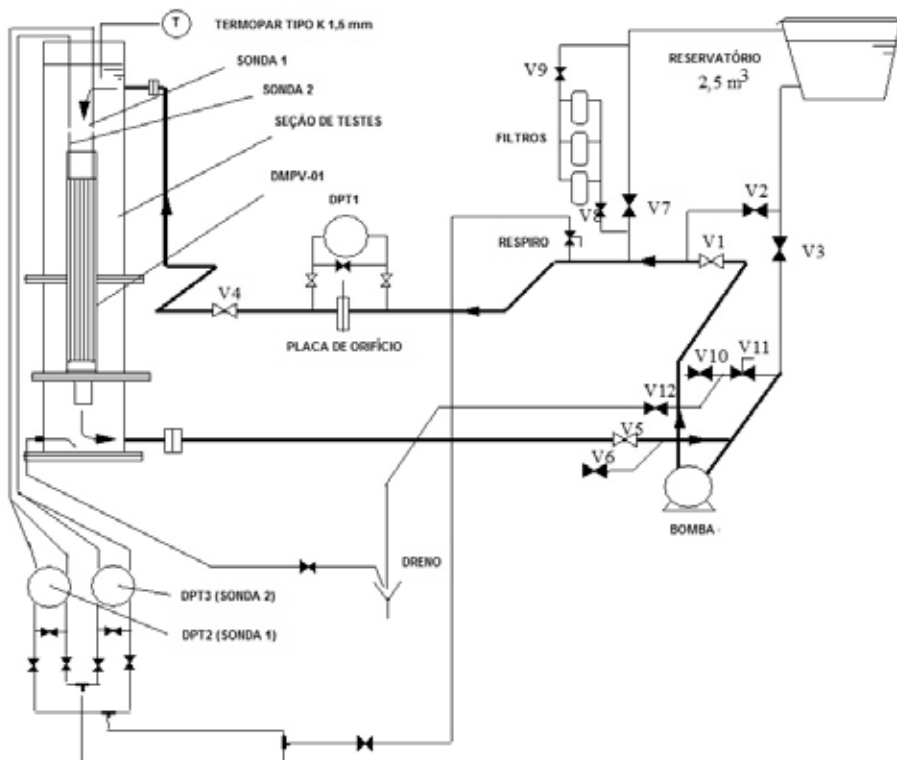
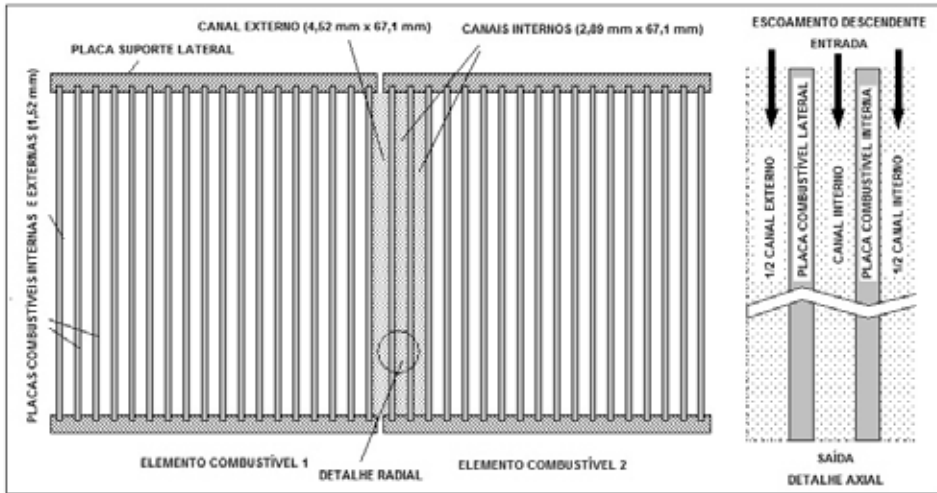


Figura 3 – Seção reta de dois elementos combustíveis adjacentes.

3. RESULTADOS

A velocidade de escoamento nos canais (V) foi calculada usando a equação de queda de pressão para canais fechados (Equação 1), e os coeficientes de atrito para tubo liso (f) foi calculado usando as Equações 2 e 3 para regime de escoamento turbulento. A vazão no canal foi calculada com a Equação 4. Foram consideradas as seguintes condições nos cálculos: a) a geometria do canal é a mesma para todos os canais e b) a influência da sonda na área de escoamento do canal é insignificante.

$$DP = 0.5 \cdot f \cdot (L/Dh) \cdot \rho \cdot V^2 \quad (1)$$

$$f = 0.03164 \cdot Re^{-0.25} \quad (\text{tubo liso}) \quad (2)$$

$$Re = \rho \cdot V \cdot Dh / \mu \quad (3)$$

$$Q = V \cdot A \quad (4)$$

Para as Equações 1 a 4, DP é a queda de pressão medida pela sonda (N/m^2), L é a distância entre as tomadas de pressão da sonda ($0,475$ m), Dh é o diâmetro hidráulico do canal ($5,541 \times 10^{-3}$ m), ρ é o fluido densidade (kg/m^3), V é a velocidade de escoamento média fluxo (m/s), f é o coeficiente de atrito, Re é o número de Reynolds, μ é a viscosidade dinâmica do fluido ($kg/m.s$), Q é a vazão do canal (m^3/s) e A é a área de escoamento do canal ($1,94 \times 10^{-4}$ m^2). A área de escoamento total (A_{total}) na região do canal é de $0,0033$ m^2 .

A Figura 4 mostra a queda de pressão do canal em função da vazão volumétrica total no elemento dummy. Observa-se que a queda de pressão nos canais externos (1 e 17) é menor que nos outros, indicando uma vazão menor nesses canais quando comparados aos canais internos. A Figura 5 mostra a distribuição de vazão entre os canais de escoamento.

Na Figura 5 pode ser observado uma certa simetria na distribuição de vazão, como esperado. Observa-se também, em ambos os lados, que a vazão nos dois canais próximos das placas laterais apresenta valores de vazão de 10% a 15% menores que a vazão média. Essa diferença pode ser decorrente de efeitos de entrada e saída da região das placas. Essa informação de distribuição de vazão é muito relevante, pois a vazão nos canais periféricos é responsável pelo resfriamento das placas externas dos elementos combustíveis. Isso deve ser considerado na análise termo-hidráulica.

Figura 4 – Queda de pressão nos canais x vazão no DMPV-01.

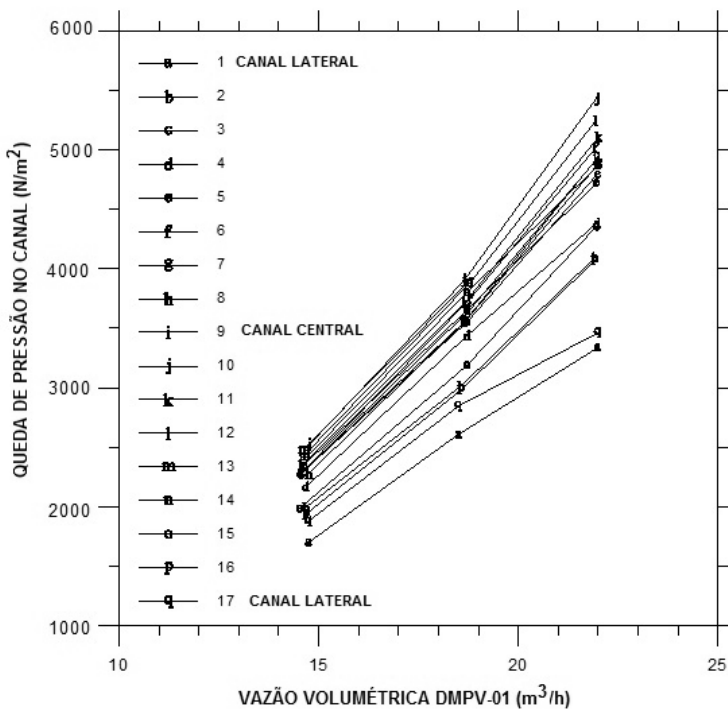
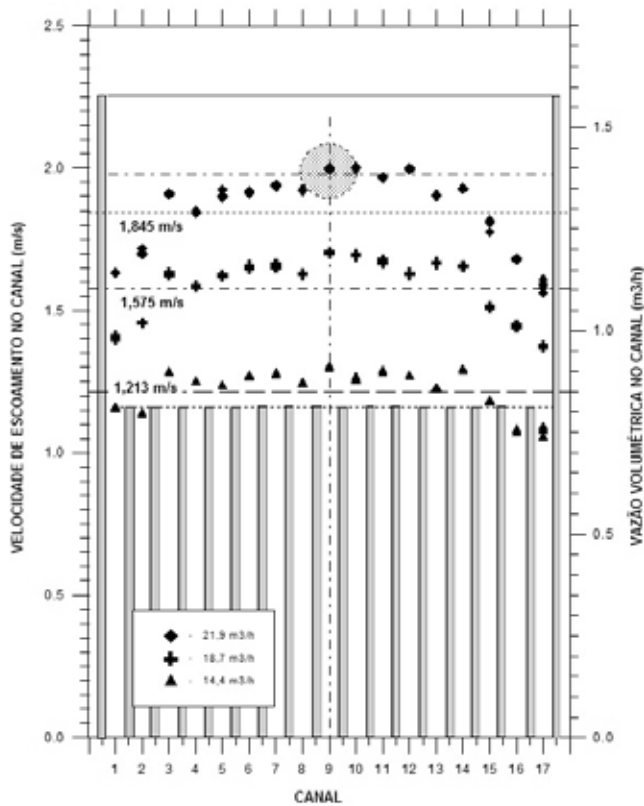


Figura 5 – Distribuição de vazão/velocidade entre os canais de escoamento.

4. CONCLUSÕES

Foram realizados experimentos para a medida de distribuição de vazão entre os canais internos de um elemento combustível do IEA-R1. A distribuição de vazão foi calculada usando os dados de queda de pressão medidos experimentalmente e a equação de queda de pressão para canais fechados. Os resultados mostram que a vazão nos canais periféricos é 10% a 15% menor que os centrais. Essa diferença pode ser decorrente dos efeitos de entrada e saída de escoamento. O resfriamento das placas de combustível externas é realizado pela vazão no canal interno e pela vazão no canal aberto formada por dois elementos combustíveis adjacentes. Esse último é um parâmetro de difícil determinação por tratar-se de um canal aberto. Geralmente um valor estimado é usado. Portanto, a vazão no canal interno é um importante parâmetro de entrada na análise termo-hidráulica do núcleo do IEA-R1.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Engenharia Nuclear (CEENG) e ao Centro do Combustível Nuclear (CECON).

REFERÊNCIAS

1. IAEA – TECDOC – 233. *Research reactor core conversion from use of high enriched uranium to use low enriched uranium fuel handbook*. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 1980.
2. LIMA, R. M.; OLIVEIRA, F. S. *Relatório descritivo de fabricação do elemento DMPV-01*. IPEN Internal Report nº RDF-DMPV-01/01. 2000.
3. TORRES, W. M.; UMBEHAUN, P. E.; BAPTISTA Fº, B. D.; ALMEIDA, J. C.; SOUZA, J. A. B.; SILVA, D. G. Distribuição de vazão no núcleo do reator de pesquisas IEA-R1. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA*. 2001, Uberlândia–Minas Gerais. *Proceedings* [...]. 2001.

PROJETO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO SISTEMA DE RESFRIAMENTO DE EMERGÊNCIA DO REATOR IEA-R1

*Walmir M. Torres, Benedito D. B. Filho (in memoriam),
Daniel K. S. Ting*

Centro de Engenharia Nuclear – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
wmtorres@ipen.br

RESUMO

Este trabalho apresenta o projeto do Sistema de Resfriamento de Emergência (SRE) do reator IEA-R1. Este sistema, com características passivas, utiliza bicos aspersores instalados em um distribuidor instalado acima do núcleo. Os bicos aspersores aspergem água sobre o núcleo em caso de ocorrência de um acidente de perda de refrigerante (LOCA) com esvaziamento da piscina. Também é apresentado o programa experimental executado para definir os parâmetros do sistema e demonstrar às autoridades de licenciamento (CNEN) que os limites de temperatura nos elementos combustíveis não são excedidos caso esse acidente ocorra. Experimentos de distribuição de vazão sobre os elementos combustíveis foram realizados usando um modelo de núcleo em escala 1x1, para definir as especificações da geometria do distribuidor e o posicionamento, quantidade e tipo de

bicos aspersores, bem como a vazão total necessária para o sistema. Experimentos, com placas aquecidas eletricamente simulando fluxos de calor correspondentes à curva de calor de decaimento do núcleo após operação com potência total de 5 MW, foram realizados para medir a distribuição de temperatura de um elemento combustível na posição mais crítica do núcleo. Em todas as condições testadas, as temperaturas medidas ficaram abaixo do valor limite.

1. INTRODUÇÃO

O reator de pesquisa do tipo piscina IEA-R1 de 5 MW usa elementos de combustíveis MTR (Materials Testing Reactor) e foi projetado pela Babcock & Wilcox. O IEA-R1 é usado para várias pesquisas básicas, treinamento, aplicações industriais e principalmente para produção de radioisótopos para uso na medicina. Durante muito tempo ele operou em 2 MW com um núcleo de trinta elementos combustíveis. Para aumentar sua capacidade de produção, um programa de adaptação e melhorias foi feito e implementado durante 1996/1997 para possibilitar a sua operação em 5 MW com um núcleo reduzido de 24 elementos combustíveis. Novas análises de segurança foram realizadas e exigências foram feitas para a nova condição.

De acordo com Williams [1] e Gehre [2], vários reatores de pesquisa em todo o mundo passaram por programas de adaptação e melhorias com aumento de potência e por isso, suas condições de segurança foram reavaliadas porque novos requisitos regulamentares foram introduzidos ou por novos desenvolvimentos tecnológicos. Particularmente, o acidente de perda de refrigerante (LOCA) com a necessidade de remover o calor de decaimento do núcleo mereceu atenção especial. Webster [3], com base em dados experimentais, concluiu que os reatores de pesquisa do tipo piscina que utilizam elementos combustíveis do tipo MTR operando com níveis de potência de até 3 MW não requerem sistemas de resfriamento de emergência, uma vez que o fluxo máximo de calor de decaimento radioativo pode ser dissipado pelo resfriamento pelo ar por convecção natural sem atingir temperaturas inseguras nos combustíveis. No entanto, para potências acima de 3 MW, são necessárias medidas de segurança adicionais para garantir a integridade do núcleo se ocorrer um acidente de perda de refrigerante (*LOCA – Loss of Coolant Accident*). Os sistemas de resfriamento por aspersão de água instalados acima do núcleo estão entre os mais usados para esses casos.

Para projetar esse sistema, são necessários os seguintes parâmetros básicos de projeto: a) a vazão total do sistema necessária para remover efetivamente o calor residual usando aspersores; b) distribuição da vazão de aspersão no núcleo,

a fim de garantir que todos os elementos combustíveis, incluindo os elementos combustíveis de controle, sejam adequadamente resfriados; c) o tempo de operação mínimo do sistema de aspersão necessário para remover o calor residual durante o período inicial do acidente até que o fluxo de calor seja suficientemente baixo para que o núcleo possa ser resfriado por ar em convecção de natural. Esses dados são usados para dimensionar a capacidade dos tanques de armazenamento de água de emergência. Os parâmetros acima foram determinados ou verificados experimentalmente.

2. EXPERIMENTOS

Para validar os parâmetros de projeto escolhidos e, também, demonstrar as características de segurança do sistema às autoridades de licenciamento para obter a licença de operação a potência de 5 MW, foram realizadas duas experiências, a saber: Experimento de Distribuição de Vazão de Aspersão e Experimento com Placas Aquecidas.

2.1. Experimento de distribuição de vazão de aspersão

Este experimento foi realizado para definir o tipo, a quantidade e a posição dos bicos aspersores de um distribuidor a ser posicionado acima do núcleo do reator IEA-R1. O objetivo deste experimento foi medir o volume de água recebido por cada um dos componentes do núcleo durante um intervalo de tempo. Com este experimento, foi possível verificar e reduzir o efeito de sombreamento causado pelos elementos combustíveis de controle, que são mais altos que os elementos combustíveis normais e que dificultam que a água atinja alguns elementos combustíveis.

O arranjo experimental é composto por uma seção de testes que representou a região central do reator. Além disso, um distribuidor em forma de U foi montado acima dessa seção de testes, o que permitiu testes com diferentes alturas, quantidade, tipos e posição dos bicos de aspersão. A quantidade de água recebida por cada um dos elementos combustíveis foi medida por um quadro de mangueiras transparentes. O arranjo experimental é ilustrado pela Figura 1.

A seção de testes é composta por 72 elementos fictícios dispostos em uma configuração de matriz 9x8, simulando em escala natural os elementos combustíveis, elementos de controle, elementos refletores e elementos de irradiação. Além dos componentes principais, também foram incluídas partes da estrutura de suporte do núcleo e os tubos de suporte dos detectores de nêutrons no núcleo. O núcleo ativo é representado na seção de teste por 25 elementos de combustível

em uma configuração de matriz 5x5, sendo 21 elementos combustíveis padrão e quatro elementos combustíveis de controle. Os elementos combustíveis simulados foram fabricados com estruturas de alumínio quadradas de 3x3 pol (76,2x76,2 mm), que são as dimensões externas aproximadas dos elementos combustíveis. As alturas relativas de cada componente simulado foram mantidas em seu valor original. A extremidade superior dos elementos combustíveis simulados é aberta e a extremidade inferior é fechada com um conector para uma tubulação de plástico transparente de 6 mm de diâmetro usada para monitorar o nível da água em cada elemento. Os elementos combustíveis de controle simulados têm a extremidade superior fechada. A água de resfriamento entra por duas janelas retangulares laterais existentes, localizadas 5 mm abaixo da extremidade superior. As Figuras 6 e 7 mostram esquematicamente a seção de teste, a identificação dos elementos combustíveis no núcleo e as posições dos bicos de pulverização.

Figura 1 – Desenho do circuito experimental e seção de testes.

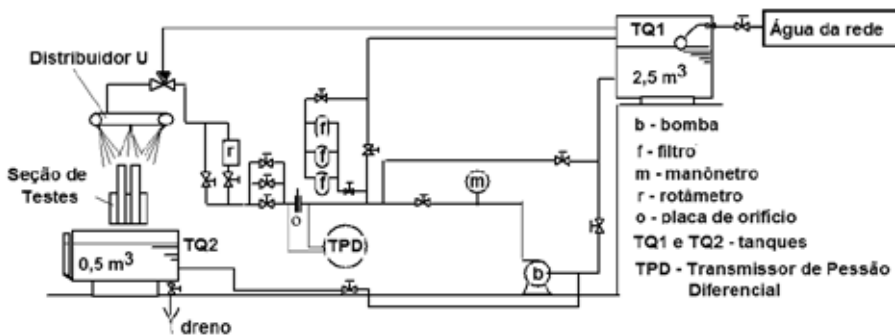


Figura 2 – Desenho esquemático da seção de testes do núcleo do IEA-R1.

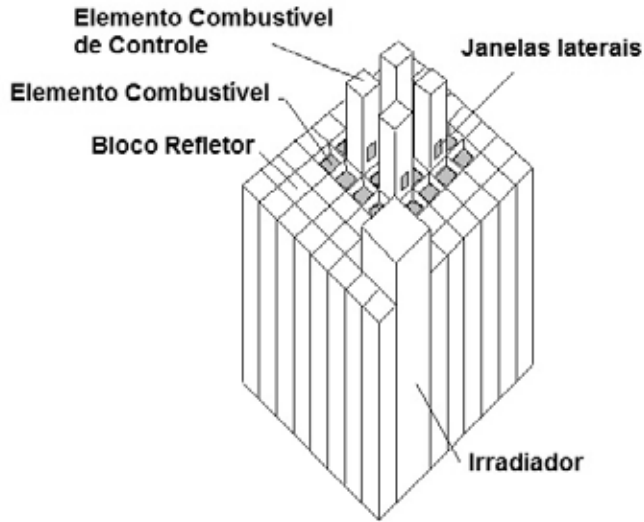
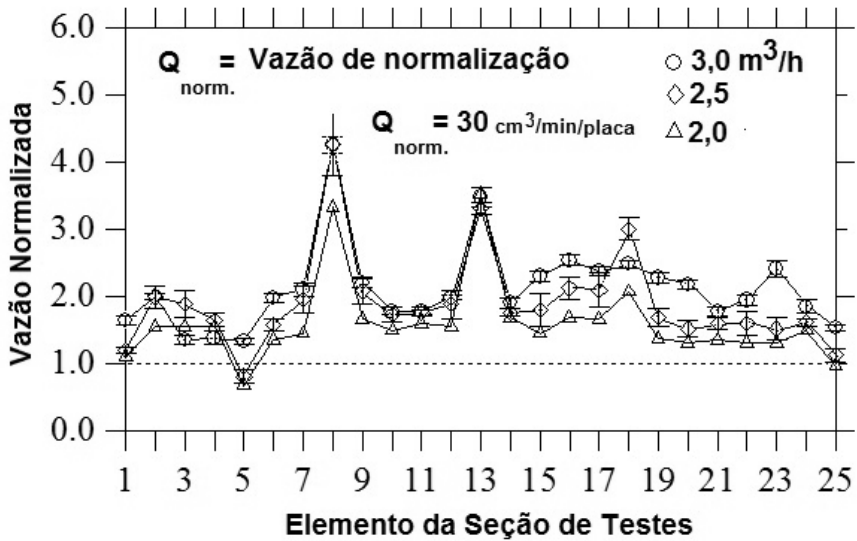


Figura 3 – Distribuição de vazão de aspersão entre os elementos da seção de testes.



2.2. Experimento com placas aquecidas

O objetivo deste experimento é demonstrar a eficácia do sistema de aspersão no resfriamento dos elementos combustíveis após a ocorrência de um acidente de perda total de água na piscina do reator. Para realizar o experimento de placas aquecidas sob a condição de núcleo descoberto, foi projetada uma seção de testes mostrada na Figura 4. A região aquecida é simulada por quatro placas conectadas em série e aquecidas eletricamente para simular as placas de combustível e os canais de resfriamento entre elas. As placas (625x59x1,4 mm) são feitas de uma liga de 80% Ni e 20% Cr com dez termopares não aterrados do tipo K e 0,5 mm de diâmetro revestidos em aço inoxidável. A posição e identificação dos termopares nas placas 2 e 3 podem ser vistas na Figura 4. As placas foram montadas no centro de uma estrutura de alumínio de 3x3 pol. com seção transversal quadrada e isoladas eletricamente com Celeron. Para simular completamente uma geometria de combustível do tipo MTR, também foram montadas doze placas de alumínio com 1,58 mm de espessura sem aquecimento nos dois lados das placas aquecidas. A alimentação elétrica é realizada por um retificador de corrente contínua com capacidade de 24 kW (12 V_{CC}; 2000 A), que permite ajustes de energia em degraus. Um computador equipado com uma placa da National Instruments e o software LabView foram utilizados para aquisição de dados. Essa seção de testes aquecida foi colocada no circuito experimental mostrado na Figura 1.

Dois experimentos foram conduzidos, ambos durante um período de uma hora, denominados TESTE53 e TESTE55. O fluxo de calor imposto às placas aquecidas correspondeu ao fluxo de calor médio no canal no núcleo com a máxima energia integrada e não no fluxo de calor local máximo. Devido à geometria das placas e ao aquecimento elétrico direto, nenhum perfil axial do fluxo de calor pode ser simulado. Então, foi utilizado um fluxo de calor uniforme equivalente. O TESTE55 é considerado mais conservador, pois representa um canal de combustível com 40% mais energia do que a condição média do núcleo. A área em destaque na Figura 5a representa esse adicional de energia.

As Figuras 6a a 6d mostram o comportamento da temperatura das placas aquecidas durante os testes. Observa-se que o limite de temperatura de 450°C para as placas não foi atingido. O TESTE55, o mais crítico, considera uma condição muito extrema, com uma geração de calor 40% maior que o pior caso (canal quente) do reator. Os testes com as placas aquecidas foram acompanhados por técnicos da CNEN responsáveis pelo licenciamento para operação do IEA-R1 a 5MW.

3. SISTEMA DE RESFRIAMENTO DE EMERGÊNCIA DO IEA-R1

Com base nos resultados experimentais de distribuição de vazão de aspersão e nas temperaturas das placas aquecidas quando sujeitas a uma vazão de aspersão de $3,5 \text{ m}^3/\text{h}$, o Sistema de Resfriamento de Emergência do reator IEA-R1 foi projetado. A Figura 7 mostra um desenho esquemático deste sistema, que consiste de dois reservatórios elevados com 75 m^3 cada, capazes de fornecer a vazão de aspersão de $3,5 \text{ m}^3/\text{h}$ durante um período aproximado de 42 horas (sem que haja reposição), um distribuidor com sete bicos aspersores, tubulações e válvulas. Válvulas solenoides se abrem quando o nível da piscina diminuir abaixo de um certo valor. Existe também um conjunto de válvulas manuais do tipo esfera que podem ser acionadas da Sala de Emergência, caso as válvulas solenoides falhem por algum motivo. Um distribuidor adicional existe para a realização de testes periódicos e verificação da vazão de aspersão do sistema.

Figura 4 – Seção de Testes Aquecida.

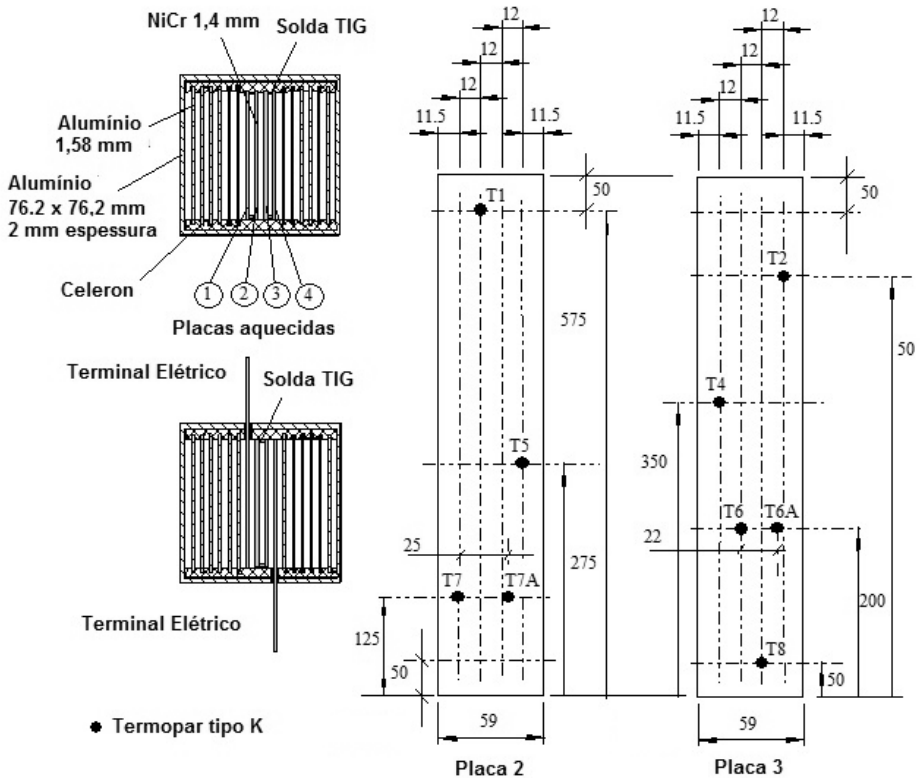


Figura 5 – Condições de fluxo de calor nos experimentos TESTE53 e TESTE55.

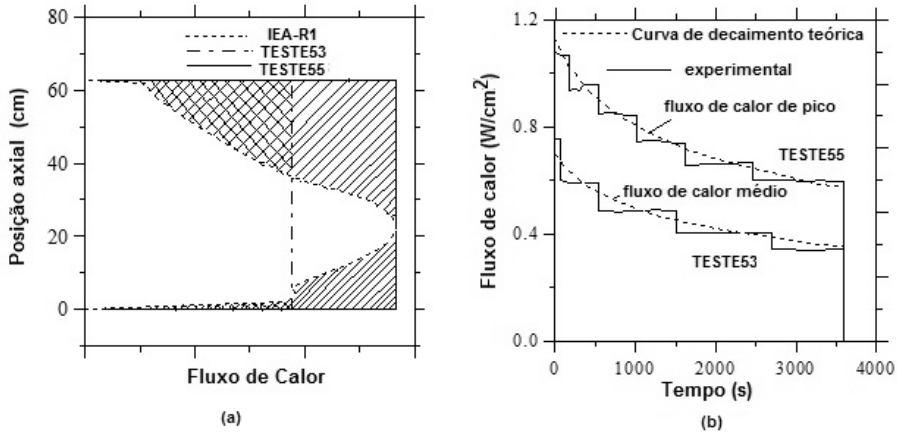


Figura 6 – Temperaturas nas placas aquecidas – TESTE53 e TESTE55.

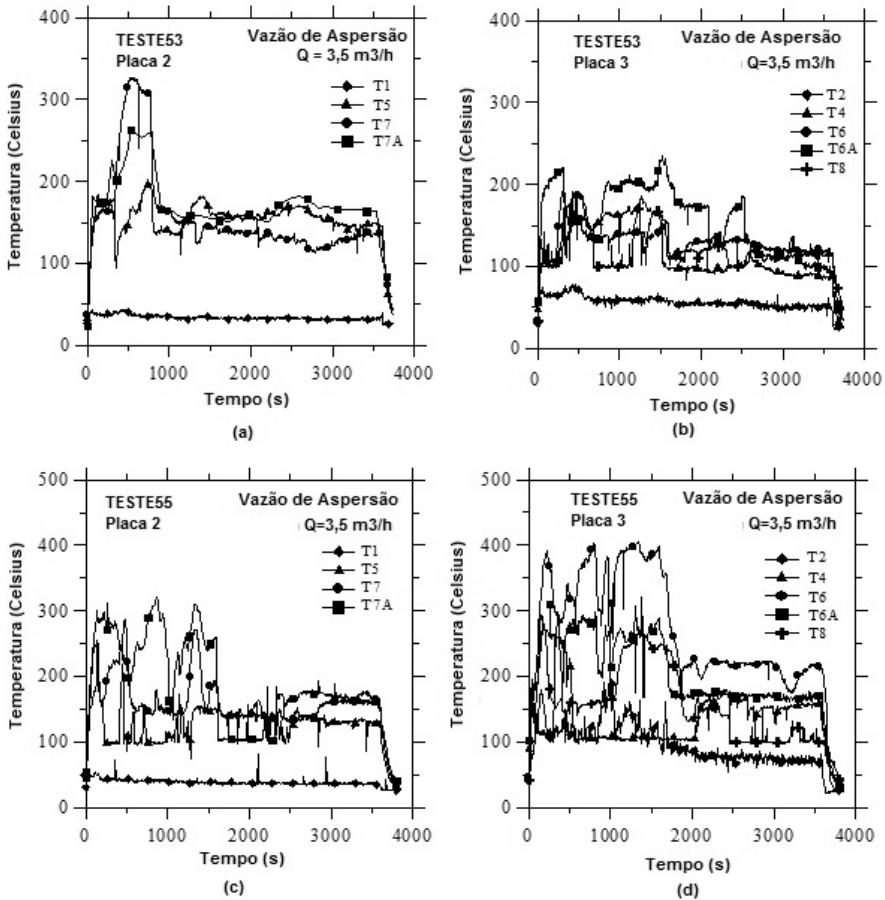
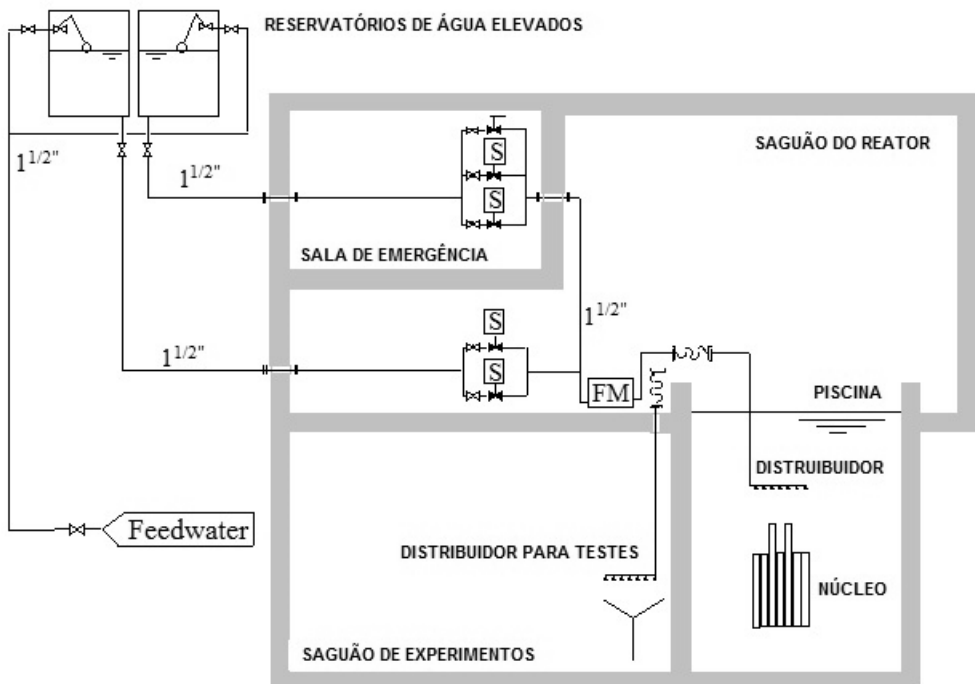


Figura 7 – Desenho esquemático do Sistema de Resfriamento de Emergência do IEA-R1.



4. CONCLUSÕES

Um programa experimental foi realizado para dar suporte ao projeto de um Sistema de Resfriamento de Emergência para o reator IEA-R1. Testes de distribuição de vazão de aspersão sobre uma seção de testes que simulou o núcleo do reator foram realizados. Destes testes foram definidos: o tipo, a quantidade e a disposição geométrica, além da vazão de aspersão. Testes com placas aquecidas também foram realizados para verificar o comportamento da temperatura das placas com a vazão de aspersão, e o limite de 450°C não foi atingido mesmo em condições muito desfavoráveis testadas. Com base nos resultados experimentais, foi projetado e construído um Sistema de Resfriamento de Emergência para o reator IEA-R.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Engenharia Nuclear (CEENG) e ao Centro do Reator de Pesquisas (CRPq).

REFERÊNCIAS

1. WILLIAMS, H. T.; STOPINSKI, O. W.; YARNELL, J.L.; LYLE, A. R.; WARNER, C. L.; MAINE, H. L. *Status report on omega west reactor, with revised safety analysis*. LA-4192.30, 1969.
2. GEHRE, G.; HIERONYMUS, W.; KAMPF, T.; RINGEL, V.; ROßBANDER, W. *The modification of Rossendorf research reactor: technical performance and responsibility of control and licence authorities*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RESEARCH REACTOR SAFETY OPERATIONS AND MODIFICATIONS, 1989, Ontario/Canada. *Proceedings* [...]. 1989. v. 3, p. 849.
3. WEBSTER, C. C. Water-loss tests in water-cooled and -moderated research reactors. *Nuclear Safety*, v. 8, n. 6, p. 590, 1967.

FÍSICA NUCLEAR E DADOS NUCLEARES

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE COINCIDÊNCIA GAMA-GAMA NO LFNA-CRPQ

Guilherme S. Zahn, Frederico A. Genezini, Iberê S. Ribeiro Jr.

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

RESUMO

As técnicas de coincidência γ - γ consistem no uso de mais de um detector para registrar a radiação proveniente de alguma amostra, registrando-se apenas os eventosem que fótons foram registrados em mais de um detector. Essa técnica foi trazida ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA-CRPq) em decorrência da experiência em trabalhos anteriores em estrutura nuclear, e permite uma redução significativa no BG dos espectros, bem como nas interferências espectrais encontradas. Neste trabalho será apresentada uma pequena introdução ao uso da técnica, bem como o estado atual de sua implementação no LFNA-CRPq, possíveis aplicações e perspectivas futuras.

1. INTRODUÇÃO

Medidas de radiação em coincidência são uma ferramenta extremamente útil no arcabouço dos estudos de física nuclear [1,2]. Neste tipo de medida, um evento só é registrado caso um segundo evento seja registrado em outro detector, o que permite aumentar a compreensão do decaimento radioativo ou então reduzir significativamente o número de eventos registrados, em especial os eventos que não estejam associados ao decaimento radioativo da fonte em estudo.

Entre os diversos tipos de medidas em coincidência, a coincidência γ - γ caracteriza-se pelo uso de mais de um detector de fótons, sem o emprego de detectores de partículas. Este tipo específico de medida idealmente restringe-se a registrar decaimentos em que haja a emissão de mais de um fóton, reduzindo muito a quantidade de decaimentos que serão registrados, bem como suprimindo fortemente a presença de fótons de bremsstrahlung na medida.

Além destas características, a coincidência γ - γ permite estudar a estrutura nuclear do nuclide analisado, uma vez que a existência de uma coincidência exige que os fótons emitidos pertençam a uma mesma cascata de decaimento [3], sendo ferramenta fundamental neste tipo de estudo.

2. A TÉCNICA DE COINCIDÊNCIA GAMA-GAMA

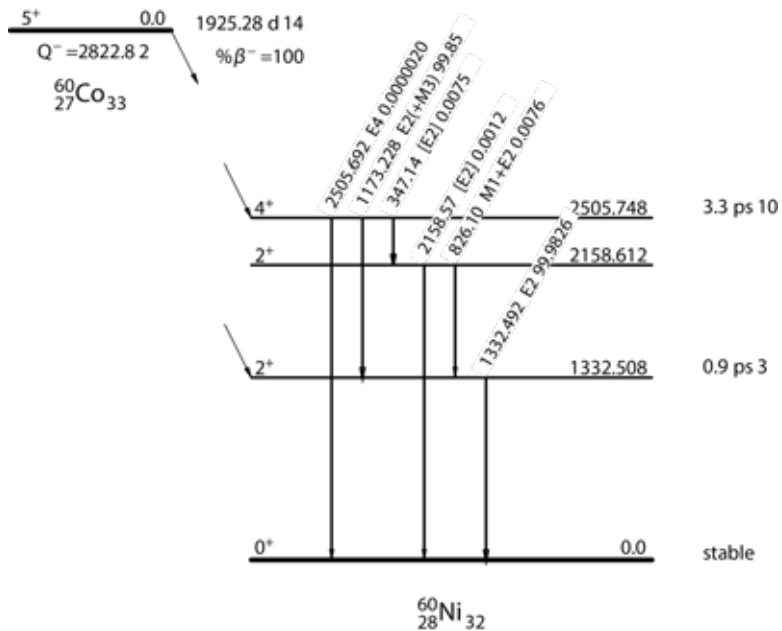
Quando um núcleo radioativo decai, ele gera um núcleo-filho que, na maioria das vezes, está em estado excitado, emitindo uma ou mais radiações gama para decair até o estado fundamental [1]. Na Figura 1 temos um exemplo de decaimento radioativo, no caso do ^{60}Co para o ^{60}Ni ; como se vê, neste caso há múltiplas possibilidades de combinação de emissões:

β^- seguida de um γ (de 2506 ou 1332 keV, dependendo da energia do β) ou β^- seguida de múltiplas emissões γ (1173+1332 keV, 347+2159 keV ou ainda 347+826+1332 keV). Analisando as possibilidades, a emissão de 2506 keV jamais será emitida junto com outra radiação gama, a de 1173 keV sempre será emitida juntamente com a de 1332 keV (mas nunca com nenhuma outra), entre outras combinações possíveis. Isto significa que, quando este decaimento for analisado usando-se a técnica de coincidência γ - γ , a emissão de 2506 keV não será vista, enquanto as demais serão vistas sempre em pares (ou multiplicidades superiores), acompanhadas daquelas emissões que estejam na mesma cascata. Pode-se perceber, deste modo, que a técnica de coincidência gama-gama é fundamental no estudo da estrutura nuclear, uma vez que permite, pelo estudo dos pares de emissões

registrados em conjunto, determinar quais as cascatas possíveis e, a partir desta informação, inferir os estados excitados presentes na estrutura daquele núcleo*.

Para além da sua utilidade em estudos de estrutura nuclear, a técnica de coincidência $\gamma\text{-}\gamma$ pode ser utilizada para distinguir entre emissões gama de energias muito próximas – por exemplo, uma emissão de aproximadamente 136 keV pode acontecer tanto no decaimento do ^{75}Se como do ^{181}Hf ; uma de 264 keV pode ocorrer tanto no decaimento do ^{75}Se quanto do ^{182}Ta , entre diversas outras *interferências espectrais* possíveis, de modo que o estudo das emissões detectadas coincidentemente permite diferenciar entre as possíveis origens. Além disso, a técnica de coincidência $\gamma\text{-}\gamma$ também reduz massivamente o contínuo sob os picos e a influência dos raios-x de bremsstrahlung no espectro.

Figura 1 – Esquema de decaimento do ^{60}Co , mostrando as emissões beta possíveis (setas diagonais à esquerda), os níveis excitados do ^{60}Ni que podem ser povoados, bem como as emissões gama possíveis (setas verticais).



Fonte: Extraído de [4].

2.1 Experiências anteriores do LFNA com coincidência gama-gama

A equipe do LFNA é composta, essencialmente, por pesquisadores que desenvolveram seus primeiros trabalhos na área de estrutura nuclear, onde travaram contato com sistemas de coincidência de diversos tipos. Em especial,

os pesquisadores Frederico Genezini e Guilherme Zahn trabalharam durante sua formação com sistemas de coincidência γ - γ aplicados ao estudo da estrutura de diversos núcleos, tanto em experimentos em aceleradores de partículas [5] como em experimentos *off-beam* empregando radionuclídeos produzidos por irradiação com nêutrons [6-8].

Ao longo dos anos, a experiência adquirida com sistemas de aquisição para coincidência γ - γ , muito mais complexos que os sistemas de aquisição *uniparamétricos* empregados em espectroscopia gama simples, serviu de apoio para o desenvolvimento de diversas aplicações de sistemas de coincidência para medidas em física aplicada [9,10].

2.2. Alguns resultados relevantes obtidos com o sistema de coincidência gama-gama e perspectivas futuras

No trabalho de Ribeiro Jr. [11], verificou-se que o uso da técnica de Análise por Ativação Neutrônica (NAA) com medidas em coincidência permitiu determinar com boa precisão e exatidão concentrações de Sc, Co, Cs, Se, As, La, Sb e Sm, mesmo em matrizes altamente complexas – ao custo de tempos de aquisição bem mais longos, é importante que se diga.

Uma possibilidade que está sendo estudada atualmente é a de medir elementos-traço em matrizes ricas em Na, Cl e P, nas quais geralmente o contínuo gerado por bremsstrahlung e Compton impede as análises. Outras potencialidades a serem exploradas são o uso do sistema de coincidência gama-gama para determinação direta do grau de enriquecimento de urânio, que dispensa considerações sobre o equilíbrio da cascata, e a determinação de atividades extremamente baixas.

3. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de um sistema de detecção gama-gama em coincidência no LFNA apresentou diversas dificuldades ao longo do percurso, mas foi concluído satisfatoriamente. O uso do sistema mostrou-se positivo para a análise de diversos elementos por NAA, entregando resultados superiores ao da NAA convencional.

Os próximos desafios a serem enfrentados no uso desse sistema incluem a determinação de fontes extremamente fracas, em que a redução da contribuição da radiação de fundo obtida pela técnica pode ser extremamente valiosa, e também a determinação de elementos-traço em matrizes em que a contribuição dos efeitos Compton e bremsstrahlung impede a análise tradicional.

REFERÊNCIAS

1. KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.
2. LEO, W. R. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Berlin/Germany: Springer, 1994.
3. SIEGBAHN, K. (ed.), *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*. Amsterdam/Holland: North-Holland, 1965.
4. BROWNE, E.; TULI, J. K. Nuclear Data Sheets for A=60. *Nucl. Data Sheets*, v. 114, p. 1849, 2013.
5. RIZZUTTO, M. A. *et al.* High spin states above the 28⁻ isomer in ¹⁵²Ho. *Phys. Rev. C*, v. 55, p. 1130-1136, 1997.
6. GENEZINI, F. A. *Estudo do decaimento beta dos núcleos ¹⁰¹Mo e ¹⁰¹Tc*. 1999. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1999.
7. GENEZINI, F. A. *Estrutura nuclear do ¹⁵⁵Eu*. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2004.
8. ZAHN, G. S. *Estudo do decaimento β -do ¹⁹³Os*. 2006. 106 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006. DOI: 10.11606/T.85.2006.tde-18052012-132711.
9. ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; ZAMBONI, B. B. Proposal of a methodology to measure neutron activation using gamma-gamma coincidence spectroscopy. *In: 2007 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 29/09-05/10 2007, Santos-SP. Proceedings [...]*, 2007.,
10. GENEZINI, F. A.; ZAHN, G. S.; ZAMBONI, C.B.; CRUZ, M. T. F. An alternative method to determine ²³⁵U in environmental samples. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR DATA FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, 22-27 abr. 2007, Nice/França. Proceedings[...]*, 2007.
11. RIBEIRO JR., I. S. *Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia simples em medidas de Análise por Ativação Neutrônica*. 2019. 154 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2019. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.85.2019.tde-22072019-080949>.

12. ZEISLER, R. *et al.* On neutron activation analysis with γ - γ coincidence spectrometry. *Journal of Radioanal. Nucl. Chem.*, 314, p. 513-519, 2017.
13. ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; RIBEIRO JR., I. AnalisaCAEN, a simple software suite to reduce and analyze coincidence data collected using CAENv1724 digitizer. *J. Phys.: Conf. Ser.*, v. 1291, p. 012044, 2019.
14. ZAHN, G. S.; RIBEIRO JR., I.; GENEZINI, F. A. Pile-up correction for coincidence counting using a CAEN 1724 digitizer. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 7, p. 1, 2019.

DETERMINAÇÃO DE k_0 E Q_0 PARA AS REAÇÕES $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$, $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ E $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$

Livia F. Barros, Mauro da S. Dias, Marina F. Koskinas

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

RESUMO

Este trabalho teve o intuito de contribuir para a melhoria na qualidade dos valores de k_0 e Q_0 para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$, $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$. As medições das amostras irradiadas no reator IEA-R1 e das fontes padrão da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, do inglês International Atomic Energy Agency) foram realizadas por espectrometria gama de alta resolução em detector de HPGe. A fim de investigar melhor as eficiências nos intervalos de energia em que não havia pontos experimentais, foi aplicado o *Método de Monte Carlo*. As contribuições originais deste trabalho foram: a análise de covariância associada ao *Método dos Mínimos Quadrados*, que foi utilizada para o tratamento adequado das incertezas para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$, $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ estudadas neste trabalho, em que todas as incertezas

parciais envolvidas no processo foram utilizadas; a determinação experimental dos fatores de autoblindagem para nêutrons térmicos (G_{th}) e epitérmicos (G_e) utilizados nas determinações de k_0 e Q_0 para a reação $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114m}\text{In}$ e na determinação experimental do fator de autoblindagem para nêutrons epitérmicos (G_e) utilizado na determinação de k_0 e Q_0 para a reação $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$, que não foram observadas na literatura, além da determinação de k_0 obtida para a reação $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ na energia de 625,51 keV, que também não existe na literatura recomendada. Os valores de k_0 e Q_0 obtidos para todas as reações foram comparados aos valores encontrados na literatura.

1. INTRODUÇÃO

A Análise por Ativação Neutrônica (AAN) tornou-se uma técnica analítica de alta sensibilidade, excelente precisão e exatidão, adequada para análises quantitativas multielementares dos elementos que podem estar presentes em concentrações alta, média ou até como elemento-traço, em amostras provenientes dos mais variados campos de aplicação, sem a necessidade de separação radioquímica [1].

O Método k_0 de AAN é uma alternativa ao Método Comparativo de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental, e elimina algumas desvantagens, como o uso de padrões. Este método faz uso de uma parametrização de conjuntos de dados nucleares experimentais ou teóricos em uma única grandeza que, por sua vez, pode ser determinada. A concentração dos elementos é calculada em relação a um elemento comparador, geralmente ouro, eliminando a necessidade de padrões. A técnica de análise por ativação com nêutrons no Método k_0 pode ser considerada “quase absoluta”, em razão da sua excelente exatidão [2].

Pesquisadores de todo o mundo tem se empenhado em recalcular os parâmetros k_0 e Q_0 [3-11] no intuito de refinar a base de dados destas constantes nucleares, principalmente no que se diz respeito a dados anteriores obtidos por De Corte [12-16].

O objetivo do presente trabalho foi determinar os parâmetros k_0 e Q_0 empregando-se o Método dos Mínimos Quadrados e a Metodologia da Matriz de Covariância [17] para o cálculo de incertezas, para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$, $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114m}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$, casos de interesse por parte dos usuários de k_0 [18].

Maiores detalhes deste trabalho estão na tese da autora L. F. Barros [19] e no artigo publicado intitulado “Determination of k_0 and Q_0 for ^{74}Se , ^{113}In , ^{186}W and ^{191}Ir targets applying covariance analysis” [20].

2. METODOLOGIA

O parâmetro k_0 de um isótopo analisado, com referência ao comparador, é definido por [12]:

$$(k_{0,Au})_a = \frac{M_{Au} \Theta_a \sigma_{0,a} \gamma_a}{M_A \Theta_{Au} \sigma_{0,Au} \gamma_{Au}} \quad (1)$$

onde: M_a é a massa atômica do elemento, Θ_a é a abundância isotópica, σ_a é a secção de choque para nêutrons térmicos, γ_a é a probabilidade de emissão gama por desintegração para a transição considerada. Os subscritos “a” e “Au” correspondem à amostra (elemento de interesse) e ao ouro (comparador), respectivamente.

O parâmetro k_0 foi determinado pela média ponderada com covariância dos valores de k_0 obtidos pela *Técnica da subtração cádmica* pela Equação 2 e pela técnica que utiliza as amostras sem cobertura de cádmio pela Equação 3, para cada energia da radiação gama de cada reação estudada neste trabalho: $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$, $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114m}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$.

$$k_{0,i} = \frac{A_{sp,i} - \frac{(A_{sp,i})_{Cd}}{F_{Cd,i}}}{A_{sp,Au} - \frac{(A_{sp,Au})_{Cd}}{F_{Cd,Au}}} \cdot \frac{G_{th,Au}}{G_{th,i}} \cdot \frac{\varepsilon_{p,Au}}{\varepsilon_{p,i}} \quad (2)$$

$$k_{0,i} = \frac{A_{sp,i}}{A_{sp,Au}} \cdot \frac{G_{th,Au} \cdot f + G_{e,Au} \cdot Q_{0,Au}(\alpha)}{G_{th,i} \cdot f + G_{e,i} \cdot Q_{0,i}(\alpha)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,Au}}{\varepsilon_{p,i}} \quad (3)$$

onde o subscrito i corresponde ao elemento de interesse na energia de transição considerada e Au corresponde ao ouro (comparador), respectivamente. A taxa de contagem específica $A_{sp} = (N_p / t_m \cdot S \cdot D \cdot C \cdot W)$. N_p é a área do pico de absorção total da linha gama considerada geralmente obtida por espectrometria gama com detector de HPGe (corrigida para tempo morto, fator geométrico, soma em cascata etc.); t_m é o tempo de medida; S é o fator de saturação: $S = 1 - \exp(-\lambda t_{irr})$, com t_{irr} : tempo de irradiação; D é o fator de decaimento: $D = \exp(-\lambda t_d)$ com t_d : tempo de decaimento; C é o fator de contagem: $C = [1 - \exp(-\lambda t_m)] / \lambda t_m$, com t_m : tempo de medida, λ é a constante de decaimento radioativo e W é a massa. F_{Cd} é o fator de cádmio, G_{th} é o fator de correção para autoblindagem para nêutrons térmicos, G_e é o fator de correção para autoblindagem para nêutrons epitérmicos e ε_p é a eficiência de pico.

$Q_{0,i}(\alpha)$ e o parâmetro $Q_{0,i}$ foram calculados a partir das Equações 4 e 5 [12]:

$$Q_{0,i}(\alpha) = \frac{F_{Cd,Au} R_{Cd,Au} - 1}{F_{Cd,i} R_{Cd,i} - 1} \cdot \frac{G_{th,i}}{G_{th,Au}} \cdot \frac{G_{e,Au}}{G_{e,i}} \cdot Q_{0,Au}(\alpha) \quad (4)$$

$$Q_{0,i}(\alpha) = \frac{Q_{0,i} - 0,429}{(\bar{E}_{r,i})^\alpha} + \frac{0,429}{(2\alpha + 1) 0,55^\alpha} \quad (5)$$

onde α é o parâmetro relacionado com a distribuição de fluxo de nêutrons epitérmicos, aproximadamente dada por $1/E^{1+\alpha}$ [12]. O subscrito i corresponde ao elemento de interesse na energia de transição considerada e Au corresponde ao ouro (comparador), respectivamente.

A metodologia da matriz de covariância utilizada neste trabalho emprega para o cálculo de incertezas o uso da Matriz de Covariância [17,19,20], que é essencial para uma descrição completa das incertezas parciais envolvidas. Essa matriz contém a variância de cada um dos parâmetros e a covariância entre cada par de parâmetros.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Foram realizados cinco grupos de irradiações, cada grupo com um par de coelhos, um com amostras sem cobertura de cádmio, outro com amostras com cobertura de cádmio e uma irradiação com o coelho com amostras de W com cobertura de cádmio, na posição de irradiação 24 A, prateleira 5 do reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP, irradiando-se cada coelho por 1 hora. Os fluxos de nêutrons térmico, epitérmico e rápido, na potência de 4,5 MW, são de aproximadamente $3,6 \times 10^{13}$; $7,2 \times 10^{12}$ e $3,0 \times 10^{12}$ n cm⁻² s⁻¹, respectivamente. A abertura dos coelhos das blindagens ocorreu no dia seguinte às irradiações [19].

Fontes pontuais padrão da IAEA de ⁶⁰Co, ¹³³Ba, ¹³⁷Cs e ¹⁵²Eu foram utilizadas para construir a curva de eficiência do detector de Germânio Hiperpuro (HPGe) CANBERRA, modelo GR1520, geometria coaxial fechada de eletrodo reverso com eficiência relativa de 15% e resolução 2,0 keV para a energia de 1332,5 keV do ⁶⁰Co, utilizado no processo de medida das amostras. As eficiências também foram avaliadas pelo *Método de Monte Carlo*.

Os alvos selecionados para as irradiações foram materiais de referência certificada (fios, folhas metálicas e soluções padrão) do IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), do RE (Reactor Experiments), do Aldrich Chemical Company, da SPEX e da VHG Labs [19].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de k_0 para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$, $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ obtidos são mostrados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4, respectivamente [19]. Nas tabelas, o número entre parênteses correspondem à incerteza nos últimos dígitos.

Tabela 1 – Resultados finais do parâmetro k_0 obtidos para a reação $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$ em suas respectivas energias em comparação com os valores recomendados da literatura

Energia (keV)	k_0 Presente trabalho	k_0 De Corte <i>et al.</i> , 2003 ^[15]	k_0 Jaćimović <i>et al.</i> , 2010 ^[21]	Diferença Relativa de k_0 de Jaćimović e De Corte (%)	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e De Corte (%)	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e Jaćimović (%)
121,12	$2,15(5)\times 10^{-3}$	$1,94(1)\times 10^{-3}$	$2,19(3)\times 10^{-3}$	12,9	10,8	-1,8
136,00	$7,55(24)\times 10^{-3}$	$6,76(7)\times 10^{-3}$	$7,14(14)\times 10^{-3}$	5,6	11,7	5,7
264,66	$7,65(11)\times 10^{-3}$	$7,11(5)\times 10^{-3}$	$7,57(14)\times 10^{-3}$	6,5	7,6	1,1
279,54	$3,31(5)\times 10^{-3}$	$3,00(4)\times 10^{-3}$	$3,19(12)\times 10^{-3}$	6,3	10,3	3,8

Os resultados finais de k_0 obtidos neste trabalho para a reação $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$ nas energias 121,12; 136,0; 264,66 e 279,54 keV concordam dentro das incertezas com o valor de Jaćimović e colegas [21].

Tabela 2 – Resultados finais do parâmetro k_0 obtidos para a reação $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$ em suas respectivas energias em comparação com os valores recomendados da literatura

Energia (keV)	k_0 Presente trabalho	k_0 De Corte <i>et al.</i> , 2003 ^[15]	k_0 Arboccò <i>et al.</i> , 2014 ^[7]	Diferença Relativa de k_0 de Arboccò e De Corte (%)	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e De Corte (%)	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e Arboccò (%)
190,3	$1,019(12)\times 10^{-3}$	$1,06(1)\times 10^{-3}$	$1,02(1)\times 10^{-3}$	-3,8	-3,9	-0,1
558,4	$2,724(35)\times 10^{-4}$	$2,86(2)\times 10^{-4}$	$2,70(3)\times 10^{-4}$	-5,6	-4,8	0,9
725,2	$2,721(35)\times 10^{-4}$	$2,90(2)\times 10^{-4}$	$2,70(3)\times 10^{-4}$	-6,9	-6,2	0,8

Os resultados finais de k_0 para a reação $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$ nas energias de 190,3; 558,4 e 725,2 keV estão de acordo com os valores da literatura de Arboccò e colegas [7] considerando-se as incertezas.

Tabela 3 – Resultados finais do parâmetro k_0 obtidos para a reação $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ em suas respectivas energias em comparação com os valores recomendados da literatura

Energia (keV)	k_0 Presente trabalho	k_0 De Corte <i>et al.</i> , 2003[15]	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e De Corte (%)
479,53	$3,22(7) \times 10^{-2}$	$2,97(3) \times 10^{-2}$	8,4
551,53	$7,32(15) \times 10^{-3}$	$6,91(3) \times 10^{-3}$	5,9
618,77	$9,16(19) \times 10^{-3}$	$8,65(4) \times 10^{-3}$	5,9
625,51	$1,583(34) \times 10^{-3}$	n.r.	-
685,77	$3,98(8) \times 10^{-2}$	$3,71(2) \times 10^{-2}$	7,2
772,89	$5,99(12) \times 10^{-3}$	$5,61(4) \times 10^{-3}$	6,7

n.r.: não reportado na literatura

Os resultados finais de k_0 obtidos para a reação $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ nas energias de 479,53; 551,53; 618,77; 685,77 e 772,89 keV não concordam dentro das incertezas com os valores da literatura de De Corte e colegas [15]. O resultado final de k_0 obtido para a reação $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ na energia de 625,51 keV determinado neste trabalho não existe na literatura recomendada, portanto é uma contribuição original do presente trabalho.

Tabela 4 – Resultados finais do parâmetro k_0 obtidos para a reação $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ em suas respectivas energias em comparação com os valores recomendados da literatura

Energia (keV)	k_0 Presente trabalho	k_0 Chilian <i>et al.</i> , 2014 (Polytechnique) [4]	k_0 Chilian <i>et al.</i> , 2014 (SCK•CEN) [4]	k_0 Stopic <i>et al.</i> , 2014[5]	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e Chilian Polytechnique (%)	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e Chilian SCK•CEN e Chilian Polytechnique (%)	Diferença Relativa de k_0 do Presente trabalho e Stopic (%)	Diferença Relativa de Chilian Polytechnique e Stopic (%)	Diferença Relativa de Chilian SCK•CEN e Stopic (%)
295,96	1,172(12)	1,15(2)	1,13(2)	1,11(2)	1,9	3,7	5,6	3,6	1,8
308,46	1,187(12)	1,19(2)	1,17(2)	1,148(20)	-0,3	1,5	3,4	3,7	1,9
316,51	3,376(35)	3,30(4)	3,23(4)	3,203(50)	2,3	4,5	5,4	3,0	0,8
468,07	1,964(20)	1,91(2)	1,85(2)	1,849(30)	2,8	6,2	6,2	3,3	0,1

Os resultados finais de k_0 para a reação $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ nas energias de 295,96 e 316,51 keV concordam com os valores de Chilian e colegas [4] considerando-se as incertezas.

Os resultados de Q_0 para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$, $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114}\text{mIn}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ obtidos são mostrados nas Tabelas 5, 6, 7 e 8, respectivamente [19]. Nas tabelas, o número entre parênteses corresponde à incerteza nos últimos dígitos.

Tabela 5 – Resultado final do parâmetro Q_0 obtido para a reação $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$ em comparação com os valores recomendados da literatura

Q_0 Presente trabalho	Q_0 De Corte <i>et al.</i> , 2003 [15]	Q_0 Jaćimović <i>et al.</i> , 2010[21]	Q_0 Mughabghab <i>et al.</i> , 2003[22]	Diferença Relativa do Presente trabalho e De Corte (%)	Diferença Relativa do Presente trabalho e Jaćimović (%)	Diferença Relativa do Presente trabalho e Mughabghab (%)	Diferença Relativa de Mughabghab e De Corte (%)
10,32(30)	10,8(7)	9,81(10)	11,034(452)	-4,4	5,2	-6,5	-9,2
							2,2

O resultado final de Q_0 para a reação $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$ concorda com os valores da literatura apresentada de De Corte e colegas [15] e Mughabghab [22] considerando-se as incertezas e discorda dentro das incertezas do valor de Q_0 de Jaćimović e colegas [21].

Tabela 6 – Resultado final do parâmetro Q_0 obtido para a reação $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$ em comparação com os valores recomendados da literatura

Q_0 Presente trabalho	Q_0 De Corte <i>et al.</i> , 2003 [15]	Q_0 Arboccò <i>et al.</i> , 2014[7]	Q_0 Mughabghab <i>et al.</i> , 2003 [22]	Diferença Relativa do Presente trabalho e De Corte (%)	Diferença Relativa do Presente trabalho e Arboccò (%)	Diferença Relativa do Presente trabalho e Mughabghab (%)	Diferença Relativa de Arboccò e De Corte (%)	Diferença Relativa de Mughabghab e De Corte (%)
24,7(7)	24,2(4)	23,7(5)	27,15(330)	2,1	34,2	-9,0	-2,1	12,19

O resultado final de Q_0 para a reação $^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114\text{m}}\text{In}$ concorda com a literatura apresentada de De Corte e colegas [15], Mughabghab [22] e Arboccò e colegas [7] considerando-se as incertezas.

Tabela 7 – Resultado final do parâmetro Q_0 obtido para a reação $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ em comparação com os valores recomendados da literatura

Q_0 Presente trabalho	Q_0 De Corte <i>et al.</i> , 2003 [15]	Q_0 Mughabghab <i>et al.</i> , 2003 [22]	Diferença Relativa do Presente trabalho e De Corte (%)	Diferença Relativa do Presente trabalho e Mughabghab (%)	Diferença Relativa de Mughabghab e De Corte (%)
13,0 (6)	13,7(2)	12,6(4)	-5,1	3,2	-8,0

O resultado final de Q_0 para a reação $^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ concorda com a literatura apresentada de De Corte e colegas [15] e Mughabghab [22] considerando-se as incertezas.

Tabela 8 – Resultado final do parâmetro Q_0 obtido para a reação $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ em comparação com os valores recomendados da literatura

Q_0 Presente trabalho	Q_0 Chilian <i>et al.</i> , 2014 (<i>Polytechnique</i>) [4]	Q_0 Chilian <i>et al.</i> , 2014 (SCK• CEN) [4]	Diferença Relativa do Presente trabalho e Chilian (<i>Polytechnique</i>) (%)	Diferença Relativa do Presente trabalho e Chilian (SCK• CEN) (%)	Diferença Relativa de Chilian (<i>Polytechnique</i>) e Chilian (SCK• CEN) (%)
3,20(10)	3,94(20)	3,47(10)	-18,8	-7,8	13,5

O resultado final de Q_0 obtido para a reação $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$ está em desacordo com a literatura de Chilian (*Polytechnique*) [4] e Chilian (SCK•CEN) [4] considerando-se as incertezas.

As matrizes de correlação obtidas neste trabalho podem ser consultadas na tese da autora L. F. Barros [19].

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas as determinações experimentais de k_0 e Q_0 para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)$ ^{75}Se , $^{113}\text{In}(n,\gamma)$ $^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)$ ^{187}W e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)$ ^{192}Ir . As incertezas associadas aos parâmetros k_0 e Q_0 para estas reações foram avaliadas com análise de covariância associada ao *Método dos Mínimos Quadrados*; este foi um dos aspectos inéditos deste trabalho que proporcionou um tratamento rigoroso das incertezas associadas aos parâmetros k_0 e Q_0 para estas reações. Por meio deste método estatístico rigoroso todas as incertezas parciais envolvidas no processo foram utilizadas.

A maioria dos valores de k_0 e Q_0 para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)$ ^{75}Se , $^{113}\text{In}(n,\gamma)$ $^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)$ ^{187}W e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)$ ^{192}Ir determinados neste trabalho teve concordância com os valores apresentados da literatura. O objetivo do presente trabalho de contribuir para a melhoria na qualidade dos valores de k_0 e Q_0 para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)$ ^{75}Se , $^{113}\text{In}(n,\gamma)$ $^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)$ ^{187}W e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)$ ^{192}Ir foi atingido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) pela oportunidade do doutorado da autora L. F. Barros bem como ao CRPq (Centro do Reator de Pesquisas) e ao LMN (Laboratório de Metrologia Nuclear) do IPEN pelo uso das instalações.

A autora L. F. Barros agradece à CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear) pela bolsa de estudos recebida em seu doutorado para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. ZAMBONI, C. B. *et al.* *Fundamentos de física de nêutrons*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
2. De Corte, F. The standardization of standardless NAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 248, p. 13-20, 2001.

3. SNEYERS, L.; VERMAERCKE, P. Determination of Q_0 and k_0 factors for ^{75}Se . *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 300, n. 1, p. 599-604, 2014.
4. CHILIAN, C.; SNEYERS, L.; KENNEDY, G. Measurement of k_0 and Q_0 values for iridium isotopes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 300, n. 1, p. 609-613, 2014.
5. STOPIC, A.; BENNETT, J. W. Measurement of k_0 values for caesium and iridium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 300, n. 1, p. 593-597, 2014.
6. JACIMOVIĆ, R. *et al.* The 2012 recommended k_0 database. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 300, n. 1, p. 589-592, 2014.
7. ARBOCCOÒ, F. F. *et al.* Experimental determination of k_0 , Q_0 factors, effective resonance energies and neutron cross-sections for 37 isotopes of interest in NAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 300, n. 1, p. 655-772, 2014.
8. ARBOCCOÒ, F. F. *et al.* Experimental determination of Q_0 factors and effective resonance energies with a multi-channel approach: The α -vector method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 302, n. 1, p. 631-646, 2014.
9. ARBOCCOÒ, F. F. *et al.* Experimental determination of k_0 , Q_0 , E_r factors and neutron cross-sections for 41 isotopes of interest in Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 296, n. 2, p. 931-938, 2013.
10. LIN, X. *et al.* Determination of k_0 -values for the reactions $^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$ and $^{96}\text{Zr}(n,\gamma)^{97}\text{Zr}$ - $^{97\text{m}}\text{Nb}$ by irradiation in highly thermalized neutron flux. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 67, n. 12, p. 2092-2096, 2009.
11. LIN, X.; HENKELMANN, R.; ALBER, D. Is there something wrong in the barium determination by k_0 -INAA? *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 271, n. 1, p. 71-76, 2007.
12. DE CORTE, F. *The k_0 -standardization method: a move to the optimisation of Neutron Activation Analysis*. 1986. 464 p. Tese (Doutorado) – Ryksuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wetenschappen, Bélgica.
13. DE CORTE, F.; SIMONITS, A.; DE WISPELAERE, A.; ELEK, A. J. k_0 -measurements and related nuclear data compilation for (n,g) reactor Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 133, n. 1, p. 3-41, 1989.

14. DE CORTE, F. *et al.* Recent advances in the k_0 -standardization of Neutron Activation Analysis: 118 extensions, applications, prospects. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 169, n. 1, p. 125-158, 1993.
15. DE CORTE, F.; SIMONITS, A. Recommended nuclear data for use in the k_0 standardization of neutron activation analysis. *Atom. Nucl. Data*. v. 85, n. 1, p. 47-67, 2003.
16. DE CORTE, F. *et al.* k_0 – measurements and related nuclear data compilation for (n,g) reactor Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 133, n. 1, p. 43-130, 1989.
17. HELENE, O. *Método dos mínimos quadrados com formalismo matricial*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2006.
18. k_0 INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMITTEE. *k_0 -neutron activation users*. 2019. Disponível em: <http://www.kayzero.com/k0naa/k0naaorg/k0-ISC.html>.
19. BARROS, L. F. *Determinação de k_0 e Q_0 para as reações $^{74}\text{Se}(n,\gamma)$ ^{75}Se , $^{113}\text{In}(n,\gamma)$ $^{114\text{m}}\text{In}$, $^{186}\text{W}(n,\gamma)$ ^{187}W e $^{191}\text{Ir}(n,\gamma)$ ^{192}Ir* . 2018. 165 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-21092018-143710/pt-br.php>. DOI: 10.11606/T.85.2018.tde-21092018-143710.
20. BARROS, L. F. *et al.* Determination of k_0 and Q_0 for ^{74}Se , ^{113}In , ^{186}W and ^{191}Ir targets applying covariance analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 154, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108846>.
21. JAĆIMOVIĆ, R.; STIBILJ, V. Determination of Q_0 and k_0 factors for ^{75}Se and their validation using a known mass of Se on cellulose. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, v. 622, p. 415-418, 2010.
22. MUGHABGHAB, S. F. *Thermal neutron capture cross sections resonance integrals and g-factors*. INDC(NDS)-440, International Nuclear Data Committee, 2003.

DESENVOLVIMENTO DE DETECTORES DE NÊUTRONS SENSÍVEL À POSIÇÃO

*L. A. Serra Filho¹, F. A. Souza², M. Morales², H. Natal da Luz¹,
M. Bregant¹, M. G. Munhoz¹*

¹Instituto de Física da Universidade de São Paulo
Rua do Matão, 1371
05508-090 São Paulo – SP
lserra@if.usp.br

²Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP

RESUMO

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) possui atualmente o maior reator de pesquisas nacional (IEA-R1), com algumas linhas de feixes de nêutrons disponíveis tanto para a inserção de novos instrumentos como para

utilização desses feixes na caracterização e testes de detectores. Desde 2015 vem sendo desenvolvido, por meio de uma colaboração entre o IPEN e o Centro de Instrumentação e Física de Altas Energias (HEPIC) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP), um protótipo de detector de nêutrons térmicos sensível à posição baseado em sistema de microestruturas multiplicadoras de elétrons em gás (GEM). Os experimentos têm sido realizados utilizando o feixe monocromático do difratômetro de nêutrons AURORA instalado no saguão experimental do reator IEA-R1.

1. INTRODUÇÃO

Detetores de nêutrons com alta resolução em posição, alta eficiência de detecção para nêutrons com comprimentos de onda no intervalo de 1\AA a 10\AA (energias da ordem de meV) e baixa sensibilidade para raios gama, são um dos principais componentes de instrumentos de espalhamento de nêutrons como difratômetros e espectrômetros. Por várias décadas o gás ^3He , com alta seção de choque de absorção de nêutrons térmicos $\sigma_a = 5333$ barns, foi amplamente utilizado em detetores de nêutrons de grande área sensíveis a posição ($n + ^3\text{He} \rightarrow ^3\text{H} + ^1\text{H} + 0,764$ MeV) [1,2]. Entretanto, a grande demanda mundial, nos últimos anos estimada em mais de 4 vezes o suprimento total anual [3, 4], gerou uma escassez e conseqüentemente um enorme aumento no preço do ^3He . A escassez do ^3He praticamente estagnou a fabricação de novos sistemas detectores para nêutrons térmicos que exigem grandes volumes, sendo que hoje a busca por tecnologias que substituam o uso deste gás é o principal motivo de estudo nesta área [5,6,7].

Em 2015 uma colaboração entre o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e o Centro de Instrumentação e Física de Altas Energias do Instituto Física da Universidade de São Paulo (HEPIC-IFUSP) deu início ao estudo de viabilidade e construção de detectores de nêutrons para técnicas de difração, espectroscopia, imagem e monitoramento de feixe. Inicialmente, foram construídos protótipos de um detector para monitoramento de feixe, utilizando um detector GEM (Gas Electron Multiplier) [8] e uma espessa camada do isótopo ^{10}B ($s_a = 3835$ barns) com área de (10×10) cm^2 como conversor [9,10] no qual o processo será explicado com um pouco mais detalhes adiante. Atualmente já se encontra em andamento a implementação das medidas de posição do nêutron incidente no detector, por meio da carga coletada em diferentes trilhas de cobre no anodo.

Os experimentos foram e continuam sendo realizados no saguão experimental localizado no 1º andar do reator de pesquisas (IEA-R1) do IPEN. Um feixe monocromático com comprimento de onda de $1,4 \text{\AA}$, proveniente do difratômetro

de nêutrons AURORA [11] e devidamente colimado por fendas de cádmio, vem sendo utilizado nos testes com os protótipos e resultados preliminares sugerem uma eficiência de detecção de aproximadamente 0,7%, o que está dentro do esperado para uma única camada de ^{10}B com 2 μmm de espessura. A baixa eficiência também é adequada para o propósito inicial de desenvolvimento de um protótipo sensível à posição para monitoramento de feixe. Após a implementação das medidas de posição, daremos início à construção de protótipos com camadas de ^{10}B depositadas sobre os GEM, com objetivo de aumentar a eficiência de detecção para outras aplicações em espalhamento de nêutrons.

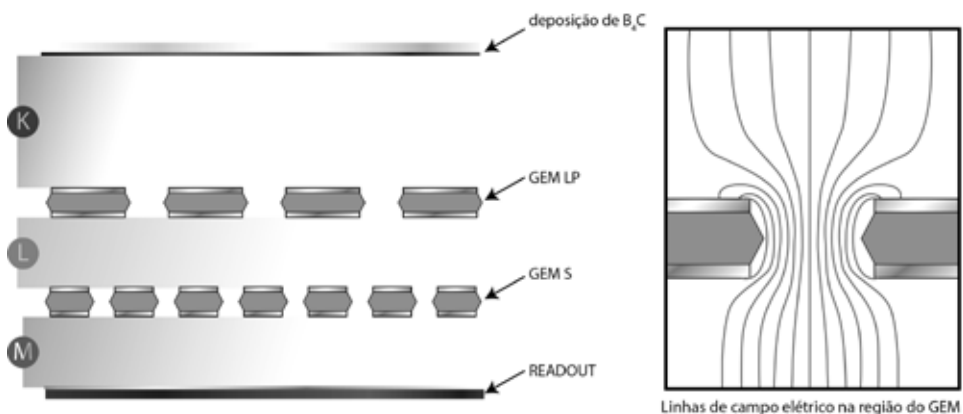
2. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Nos subitens a seguir, serão apresentados brevemente um dos protótipos construído e utilizado nos primeiros testes e seu princípio de funcionamento, bem como os resultados preliminares para as eficiências de detecção em duas configurações do protótipo.

2.1. Protótipo de Detector

Na Figura 1 são apresentados, à esquerda, um esquema da seção transversal do protótipo de detector que tem sido utilizado nos testes realizado no saguão experimental do reator IEA-R1 e, à direita, uma simulação das linhas de campos geradas em um dos orifícios de um GEM.

Figura 1 – Esquema da seção transversal do detector (esquerda). Linhas de campo geradas em um orifício de um GEM (direita).



Na parte superior da região J foi depositada uma camada de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ que atua como conversor, sendo que o nêutron é detectado de modo indireto, no qual produtos da reação $n + ^{10}\text{B} \rightarrow ^7\text{Li}$

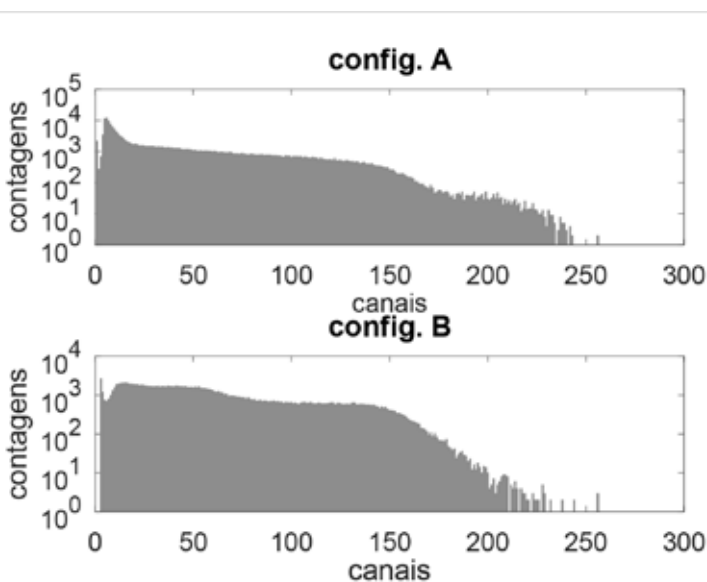
+ ^4He ionizam o gás na região K. A camada de Polipropileno (PP) aluminizado serve como cátodo do detector e absorve pequena fração da energia dos íons de $^4\text{He}^{2+}$ e $^7\text{Li}^{3+}$. Os elétrons criados pelas ionizações na região K são arrastados em direção ao readout pelo campo elétrico e são multiplicados pelos GEM.

Os GEM utilizados no protótipo consistem em uma folha dielétrica de 50 μmm de espessura, revestida com cobre em ambos os lados com furos de 50 μmm espaçados de 140 μmm (GEM S) ou 280 μmm (GEM LP) entre si. A diferença de potencial entre os lados condutores produz um campo elétrico intenso de modo a acelerar os elétrons, gerando novas ionizações (isto é, multiplicando-os). Tais cargas são colhidas no readout, seguindo para a eletrônica de aquisição de dados.

2.2. Eficiência de Detecção

A Figura 2 mostra dois espectros da energia (não calibrados) depositada pelos núcleos de ^4He e ^7Li no protótipo de detector para duas configurações, sendo que na configuração A foi utilizada uma zona de deriva (região K da Figura 1) com espaçamento de 22 mm e a na configuração B um espaçamento de 2 mm na zona de deriva.

Figura 2 – Espectro da energia depositada (em canais) pelos núcleos de ^4He e ^7Li para duas configurações do protótipo de detector.



Foi utilizado o feixe de nêutrons monocromático com comprimento de onda de 1,4 Å do difratômetro Aurora instalado no IEA-R1. O fluxo de nêutrons de $6,22(19) \times 10^4 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ foi obtido pela irradiação de folhas de ^{197}Au pela reação $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$. A partir do fluxo, e das contagens obtidas nos espectros, foi calculada as eficiências de detecção para as configurações A e B e os resultados obtidos foram 0,63(4)% e 0,76(5)%, respectivamente.

3. CONCLUSÕES

O protótipo mostrou a viabilidade da aplicação de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ em detectores a gás baseados em microestruturas para detecção de nêutrons. No estágio atual, devido à baixa eficiência, este protótipo pode ser utilizado como um monitor de fluxo de nêutrons no feixe. Futuramente após implementação do sistema de medidas de posição dos nêutrons incidentes, será possível utilizá-lo também como um monitor de perfil do feixe.

Com o aumento da eficiência, depositando-se novas camadas de $^{10}\text{B}_4\text{C}$ nas superfícies dos GEM, será possível expandir as aplicações deste tipo de detector para uso em diversos instrumentos de espalhamento de nêutrons. Neste contexto, pode ser possível uma melhoria no próprio difratômetro AURORA do IEA-R1, aumentando o intervalo angular das medidas e reduzindo consideravelmente o tempo total do experimento.

Os resultados obtidos nos experimentos realizados também mostraram que o feixe de nêutrons monocromático do difratômetro AURORA é adequado para medidas de caracterização de detectores de nêutrons sensível à posição.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos às agências de fomento Fapesp e CNPq que viabilizaram a execução deste projeto.

REFERÊNCIAS

1. FRIED, J. *et al.* A large, high performance, curved 2D position-sensitive neutron detector. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, v. 478, p. 415-419, 2002.
2. BERLINER, R. *et al.* A large area position sensitive neutron detector. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, v. 185, n. 1-3, p. 481-495, 1981.

3. KOUZES, R. T. *et al.* Neutron detection alternatives to ^3He for national security applications. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, v. 623, p. 1035-1045, 2010.
4. SIMPSON, A. P. *et al.* A review of neutron detection technology alternatives to helium-3 for safeguards applications. *In: INMM 52nd ANNUAL MEETING*, July 17-21, 2011, Palm Desert, California.
5. PEERANI, P. *et al.* Testing on novel neutron detectors as alternative to ^3He for security applications. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, v. 696, p. 110-120, 2012.
6. TSORBATZOGLOU, K.; McKEAG, R. D. Novel and efficient ^{10}B lined tubelet detector as a replacement for ^3He neutron proportional counters. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, v. 652, p. 381-383, 2011.
7. PIETROPAOLO, A. *et al.* A new ^3He -free thermal neutrons detector concept based on the GEM technology. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, v. 729, p. 117-126, 2013.
8. SAULI, F. GEM: a new concept for electron amplification in gas detectors. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, v. 386, p. 531-534, 1997.
9. NATAL DA LUZ, H. *et al.* GEM-based thermal neutron detector preparing for a ^{10}B -coated multi-ThickGEM cascade. *In: RD51 MINIWEEK*, , December 2017.
10. NATAL DA LUZ, H. *et al.* Characterization of multilayer Thick-GEM geometries as ^{10}B converters aiming thermal neutron detection. *In: EPJ WEB OF CONFERENCES*, v. 174, p. 01012, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1051/epjconf/201817401012>.
11. PARENTE, C. B. R. *et al.* AURORA: a high-resolution powder diffractometer installed on the IEA-R1 research reactor at IPEN-CNEN/SP. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, v. 622, p. 678-684, 2010.

PADRONIZAÇÃO PRIMÁRIA DE RADIONUCLÍDEOS PRODUZIDOS NO REATOR IEA-R1

*Marina F. Koskinas, Denise S. Moreira, Ione M. Yamazaki,
Franco Brancaccio, Renato Semmler, Mauro S. Dias*

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

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos uma retrospectiva dos radionuclídeos produzidos no reator IEA-R1, que foram padronizados no Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN) do CRPq, IPEN-CNEN/SP. Para este propósito, o laboratório dispõe de sistemas de calibração primários, utilizando a técnica de coincidência $4\pi\beta-\gamma$, aplicando uma metodologia específica para cada radionuclídeo. Neste método, os elétrons e os raios-X são usualmente registrados por um detector 4π consistindo em um contador proporcional, cintilador plástico ou cintilador líquido. Os raios gama são registrados por meio de detectores semicondutores de HPGe ou de cristais de NaI(Tl). Neste trabalho são apresentados os diagramas eletrônicos

empregados, os métodos de análise de dados e de incertezas implementados por meio da aplicação da metodologia de análise de covariância, além da aplicação de métodos computacionais de simulação dos sistemas de medida pela técnica de Monte Carlo. A padronização de radionuclídeos em sistemas absolutos tem possibilitado a determinação de parâmetros nucleares, como: probabilidade de emissão gama por decaimento e coeficientes de conversão interna, entre outros, contribuindo para a melhoria nos dados nucleares, proporcionando a formação de recursos humanos de alto nível, por meio de mestrados, doutorados e pós-doutorados, além da participação em congressos e publicação de artigos em periódicos internacionais.

1. INTRODUÇÃO

O Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN) do IPEN, desde a sua fundação em 1964, vem desenvolvendo métodos e sistemas de medida primários para padronização de radionuclídeos de uso em medicina nuclear, na pesquisa básica e aplicada, visando sua capacitação no atendimento da demanda de padrões com boa exatidão e na determinação de parâmetros nucleares de radionuclídeos, para a calibração de sistemas secundários como câmaras de ionização e espectrômetros gama.

Neste trabalho, apresentamos uma retrospectiva dos radionuclídeos produzidos no reator IEA-R1 e padronizados no LMN. Para este propósito, o laboratório dispõe de sistemas de calibração primários, utilizando a técnica de coincidência $4\pi\beta-\gamma$, aplicando uma metodologia específica para cada radionuclídeo. Neste método, os elétrons e os raios-X são usualmente registrados por um detector 4π constituído por um contador proporcional, cintilador plástico ou cintilador líquido. Os raios gama são registrados por meio de detectores semicondutores de HPGGe ou de cristais de NaI(Tl).

A análise de dados dos radionuclídeos padronizados é feita pelo uso de programas computacionais elaborados no próprio laboratório e a análise das incertezas é feita pela aplicação da metodologia de análise de covariâncias.

A padronização de radionuclídeos em sistemas absolutos tem possibilitado a determinação de parâmetros nucleares, como: probabilidade de emissão gama por decaimento e coeficientes de conversão interna, entre outros, contribuindo para a melhoria nos dados nucleares, proporcionando a formação de recursos humanos de alto nível, por meio de mestrados e doutorados, e a publicação de artigos em periódicos internacionais.

2. MÉTODO DE COINCIDÊNCIAS $4\pi\beta-\gamma$

O método de medida absoluta de atividade de radionuclídeos, referido como um método primário, é o método de coincidências $4\pi\beta-\gamma$, que é aplicável na padronização de radionuclídeos que emitem radiações distintas e simultâneas, como: $\beta-\gamma$, $\alpha-\gamma$, $RX-\gamma$ etc., envolvendo para isso o uso de dois detectores diferentes, um para cada tipo de radiação emitida simultaneamente. A determinação de atividade de uma fonte radioativa utilizando este método pode ser realizada com grande exatidão, dependendo apenas de grandezas observáveis [1,2].

Usualmente, o sistema de coincidências é constituído por um contador proporcional a gás fluente ou pressurizado, em geometria 4π , para a detecção de partículas beta, elétrons Auger, raios-X ou partículas alfa, associado a um ou dois detectores para a detecção da radiação gama coincidente, como cristais de cintilação ou detectores semicondutores. Outros detectores podem ser utilizados no lugar do contador proporcional, como: cintiladores líquidos, em que a geometria 4π é obtida por meio de uma solução cintiladora contendo o material radioativo ou cintiladores plásticos em geometria 4π [3].

O planejamento para a medição da atividade de um radionuclídeo deve levar em conta o seu esquema de desintegração e a definição dos detectores mais indicados para esta medição, sendo que em sua maioria os esquemas de desintegração são complexos envolvendo vários ramos de decaimento, com variados tipos de emissões radioativas [4], nestes casos, aplica-se a técnica de extrapolação da eficiência [5,6], que consiste na variação da eficiência beta em função das contagens observadas e extrapolando-se a eficiência a 100%, obtém-se o valor da atividade.

A variação da eficiência beta pode ser feita de duas maneiras distintas: a primeira é variar a eficiência na própria amostra de modo a alterar a auto absorção, o que pode ser feito pela adição de quantidades variadas de carregador ou adicionando absorvedores externos sobre a fonte; outro método de variação é a variação da eficiência por discriminação eletrônica [7].

2.1. Sistemas de coincidências $4\pi\beta-\gamma$

Os sistemas eletrônicos empregados pelo LMN, na padronização de radionuclídeos pelo método de coincidências $4\pi\beta-\gamma$, foram classificados como: Sistema eletrônico convencional, Sistema TAC (*Time Amplitude Converter*) e Sistema SCS (sistema de coincidências por software), sendo descritos a seguir.

2.1.1. Sistema eletrônico convencional

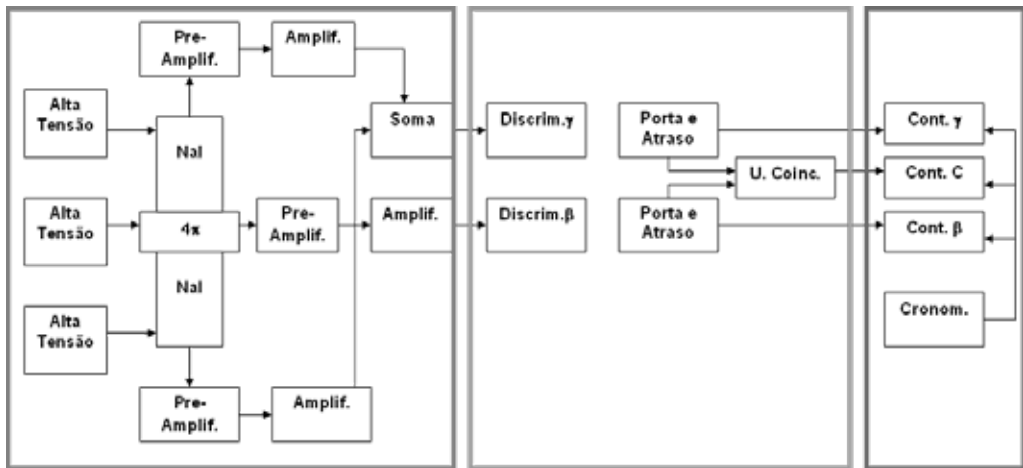
Constituído de três partes principais que estão destacadas por cores distintas no diagrama de blocos apresentado na Figura 1.

A primeira parte (em vermelho) é constituída pelos detectores alimentados pelas fontes de alta tensão, e conectados aos pré-amplificadores e aos amplificadores.

A segunda parte (em verde) corresponde aos discriminadores para seleção dos gamas de interesse na via gama e para a eliminação do ruído eletrônico na via beta, conectados a módulos de porta e atraso, que permitem a fixação dos tempos mortos e de resolução e a um módulo lógico para registro das coincidências beta-gama dentro de um tempo de resolução pré-fixado.

A terceira parte (em azul) é constituída pelos contadores e pelo cronômetro/temporizador para registro das contagens beta, gama e coincidência. A atividade é determinada por meio de um programa de computador denominado DILUI.

Figura 1 – Diagrama de blocos do sistema convencional de coincidência.



2.1.2. Sistema TAC (Time Amplitude Converter)

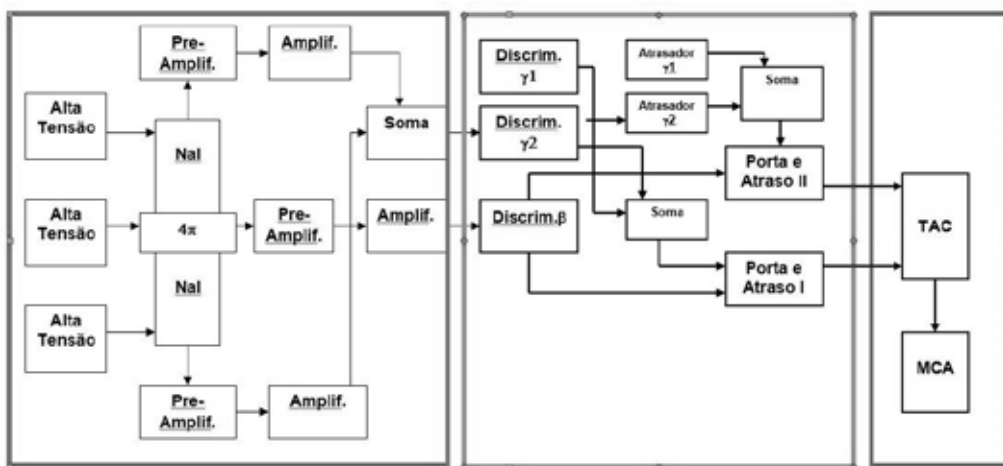
Com o passar do tempo e em função de problemas técnicos com os contadores, foi necessária uma modificação do procedimento de aquisição de dados surgindo assim o sistema TAC desenvolvido no LMN [8], que utiliza um módulo conversor de tempo em amplitude denominado *Time to Amplitude Converter*. Na Figura 2 é apresentado o diagrama de blocos que corresponde a este sistema.

No sistema TAC, a parte inicial (em vermelho) que contém os detectores, foi mantida sem qualquer alteração.

A segunda parte (em verde) foi alterada para introdução de módulos de atraso para permitir o registro das vias beta, gama e coincidências, com diferentes atrasos nos tempos, para serem enviadas ao módulo TAC.

A terceira parte (em azul) foi totalmente modificada com a introdução do uso do módulo *Multi Channel Analyzer* (MCA) que registra as amplitudes enviadas pelo TAC, construindo um espectro correspondente às contagens beta, gama e coincidência. A atividade é determinada por meio de um programa de computador denominado CONTAC, Versão15.

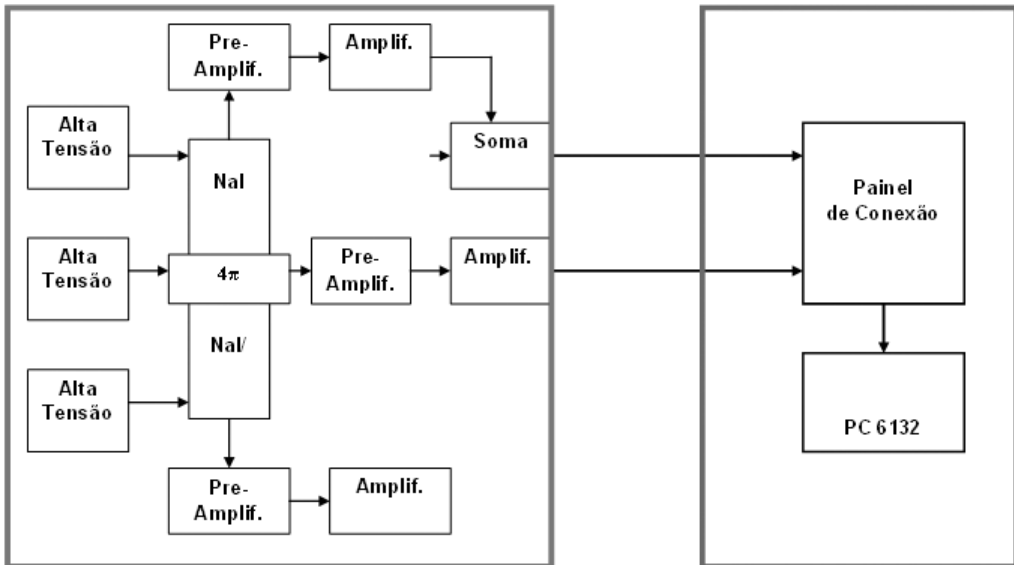
Figura 2 – Diagrama de blocos do arranjo eletrônico do sistema TAC.



2.1.3. Sistema SCS (Sistema de Coincidências por Software)

Com a evolução dos microcomputadores surgiu a oportunidade de uma mudança radical no registro das medidas do sistema de coincidências, por meio da digitalização dos sinais, dando origem ao sistema SCS [9]. Este diagrama do sistema de coincidências por software SCS, foi desenvolvido no LMN e é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Diagrama de Blocos do SCS.



Neste sistema, a parte em vermelho que corresponde aos detectores foi mantida como tal, no entanto, a parte em verde, que é a mais complexa e mais trabalhosa para ajustar as condições de medida, foi eliminada e a parte em azul foi substituída pelo sistema de coincidências por software, constituído por uma placa de aquisição de dados da National Instruments, modelo PC6132, gerenciada por um software desenvolvido em LabView 8.5 [10] e instalada em um computador tipo PC, utilizando plataforma Windows. A atividade é determinada por meio de um programa de computador denominado SCTAC, Versão 6 [11], e pelo programa CAT[12], por meio da reconstrução dos dados após a digitalização dos sinais de amplitude de pulso e tempo de ocorrência.

2.2. Sistema de espectrometria gama

O LMN, para complementação de suas padronizações possui além dos sistemas de coincidência $4\pi\beta-\gamma$, um espectrômetro gama, em geometria definida, com detector semicondutor de germânio hiperpuro (HPGe), calibrado com fontes radioativas padrões. A padronização de radionuclídeos em sistemas absolutos, em conjunto com a medida em espectrômetros de HPGe possibilitam a determinação de parâmetros nucleares, como: probabilidade de emissão gama por decaimento, coeficientes de conversão interna, entre outros, quando determinados com boa exatidão, são de grande importância e contribuem diretamente para a melhoria

do conhecimento dos esquemas de desintegração e portanto, na qualidade dos resultados em que estes radionuclídeos são empregados.

3. PADRONIZAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS PRODUZIDOS NO REATOR IEA-R1

Por meio do sistema de coincidências $4\pi\beta-\gamma$ empregando os arranjos eletrônicos descritos, aplicando-se o método de coincidências, foi possível a padronização de inúmeros radionuclídeos,

Os primeiros radionuclídeos padronizados, produzidos no reator IEA-R1, empregando o sistema convencional foram ^{126}I (n,γ) ^{127}I , ^{31}Si (n,γ) ^{32}Si e ^{41}K (n,γ) ^{42}K , tendo sido também determinadas as probabilidades de emissão gama por decaimento dos raios gama mais intensos destes radionuclídeos, que apresentaram valores concordantes com a literatura [13-15].

Com a introdução do sistema TAC, foram padronizados outros radionuclídeos, sendo que estas padronizações foram efetuadas nos dois sistemas para validação do novo sistema. Entre os quais destacamos os radionuclídeos produzidos no reator IEA-R1 por meio de reações de captura: ^{185}Re (n,γ) ^{186}Re , ^{197}Au (n,γ) ^{198}Au , ^{71}Ga (n,γ) ^{72}Ga , ^{241}Am (n,γ) ^{242g}Am , ^{137}Cs (n,γ) ^{138}Cs , ^{57}Co (n,γ) ^{58}Co e ^{63}Cu (n,γ) ^{64}Cu [16-21]. A partir destas padronizações, além da determinação das probabilidades de emissão gama por decaimento foi possível também a medida de algumas secções de choque de reações de captura de nêutrons em radionuclídeos radioativos [22].

Com a implementação do sistema SCS vários outros radionuclídeos produzidos no reator IEA-R1 foram padronizados, desta vez aplicando-se duas técnicas distintas de variação da eficiência beta: pela colocação de absorvedores externos às fontes radioativas ou por discriminação eletrônica. Foram eles: ^{181}Ta (n,γ) ^{182}Ta , ^{165}Ho (n,γ) ^{166}Ho e ^{166m}Ho (n,γ) ^{167}Ho [23-25].

4. MÉTODOS DE ANÁLISE DE DADOS

Visando à melhoria dos métodos de padronização de radionuclídeos, durante os últimos anos, a implementação dos métodos de análise dados e da determinação de incertezas por meio da aplicação da metodologia de análise de covariância. Esta metodologia é aplicada à incerteza final, considerando todas as incertezas parciais envolvidas nas medições e levando em conta todas as correlações possíveis entre cada par de incertezas [26,27]. No LMN, esta metodologia tem sido aplicada para a determinação das incertezas finais, seja da taxa de desintegração do radionuclídeos em estudo, na determinação da curva de eficiência gama do espectrômetro, bem como na determinação dos parâmetros nucleares [28].

5. APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MONTE CARLO

Tendo em vista a melhoria do planejamento do método de padronização de um radionuclídeo, foram desenvolvidos métodos computacionais de simulação dos sistemas de medida pela técnica de Monte Carlo.

Para simular o método de coincidência aplicado ao sistema $4\pi\beta-\gamma$, o LMN desenvolveu um código chamado Esquema [29] que aplica a técnica de Monte Carlo por meio do código MCNP6 [30]. Este programa tem sido aplicado a diversos radionuclídeos utilizando-se os métodos de variação da eficiência beta por meio de absorvedores colocados na fonte radioativa ou por variação nos níveis de discriminação eletrônica da via beta [31].

Nos últimos anos, o programa Esquema tem sido aperfeiçoado para que pudesse ser aplicado a uma variedade maior de radionuclídeos que possuem um esquema de desintegração com especificidades não consideradas nas versões anteriores do programa [32].

O método de Monte Carlo é também usado para a determinação teórica da curva de eficiência do HPGe aplicada no cálculo de correções como: soma em cascata e auto absorção na fonte [33].

6. CONCLUSÃO

O Reator IEA-R1 tem sido essencial para as pesquisas desenvolvidas pelo LMN, ampliando o número de radionuclídeos padronizados pelo método absoluto e possibilitando a determinação de diversos parâmetros nucleares de interesse para a comunidade científica, com destaque para as probabilidade de emissão gama por decaimento cujo conhecimento com boa exatidão é de grande importância, uma vez que, implica diretamente na melhoria do conhecimento dos esquemas de desintegração e portanto, na qualidade dos resultados em que os radionuclídeos são empregados. As padronizações dos radionuclídeos produzidos no reator IEA-R1 e a determinação dos parâmetros nucleares deram origem a vários trabalhos apresentados em conferências ou aceitos para publicação em periódicos internacionais, além de ter contribuído para a formação de recursos humanos de alto nível, por meio da elaboração de inúmeras dissertações de mestrados e teses de doutorados do programa de Tecnologia Nuclear do IPEN-USP e a vários pós-doutorados financiados pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

AGRADECIMENTOS

A equipe do LMN agradece a todos os colaboradores que participaram ou tem participado nas pesquisas relacionadas ao uso do Reator IEA-R1, a saber: alunos de graduação e pós-graduação do LMN nos diversos níveis; ao IPEN: pela equipe de irradiação do reator, à oficina mecânica e à direção do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq), que tem dado o máximo de apoio às atividades do LMN nesta área.

REFERÊNCIAS

1. BAERG, A. P. Measurement of radioactivity disintegration rate by the coincidence method. *Metrologia*, v. 2, n. 1, p. 23-32, 1966.
2. BAERG, A. P. Absolute measurement of radioactivity. *Metrologia*, v. 3, n. 4, p. 105-108, 1967.
3. BACCARELLI, A. M.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Standardization of F-18 by means of 4π (PC)-gamma plastic scintillator coincidence system. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 55, n. 3, p. 1767-1773, 2008.
4. KOSKINAS, M. F.; FONSECA, K. A.; DIAS, M. S. Disintegration rate measurement of a Eu-152 solution. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 56, p. 441-445, 2002.
5. BAERG, A. P. The efficiency extrapolation method in coincidence counting. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 112, p. 143-150, 1973.
6. CAMPOIN, P. J. The standardization of radioisotopes by beta-gamma coincidence method using high efficiency detectors. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v. 4, p. 232-248, 1959.
7. LAVRAS, W. O. *et al.* Primary Standardization of Cr-51 Radioactive Solution. In: V REGIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND SAFETY – REGIONAL IRPA CONGRESS, 29 abr.-4 maio 2001, Recife – PE.
8. MOREIRA, D. S. *Padronização dos radionuclídeos multiemissores gama ^{166m}Ho e ^{72}Ga e determinação de suas intensidades gama por decaimento.* 2005. 116 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2005. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br:8080/xmlui/handle/123456789/11295>.

9. TOLEDO, F. *et al.* Design of electronic system with simultaneous registering of pulse and event time applied to $4\pi\beta\text{-}\gamma$ coincidence method. *In: 2008 IEEE NUCLEAR SCIENCE SYMPOSIUM CONFERENCE, MEDICAL IMAGING CONFERENCE; 16th ROOM TEMPERATURE SEMICONDUCTOR DETECTOR WORKSHOP*, 19-25 out. 2008, Dresden/Alemanha. *2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2008. p. 1003-1005. DOI: 10.1109/NSSMIC.2008.4774564.
10. National Instruments. LabVIEW, 2014. Disponível em: <http://www.ni.com/labview>.
11. DIAS, M. S. SCTAC: a code for activity calculation based on software coincidence counting measurements. *Internal Report*, IPEN-CNEN/SP, 2010.
12. BRANCACCIO, F. *Metodologia de aquisição de dados e análise por software, para sistemas de coincidências $4\pi\beta\text{-}\gamma$ e sua aplicação na padronização de radionuclídeos, com ênfase em transições metaestáveis*. 2013. 146 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/T.85.2013.tde-03102013-104013.
13. FONSECA, K. A.; KOSKINAS, M. F.; DIAS, M. S. Gamma-ray probability per decay of I- 126. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 49, n. 9, p. 1373-1376, 1998).
14. KOSKINAS, M. F.; MAIDANA, N. L.; DIAS, M. S. Measurement of the gamma-ray probability per decay of Si-31. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 44, p. 1209-1211, 1993.
15. KOSKINAS, M. F.; SIMÕES, D.; DIAS, M. S. Measurement of the gamma-ray probability per decay of ^{42}K . *Applied Radiation and Isotopes*, v. 54, p. 443-446, 2001.
16. FONSECA, K. A.; KOSKINAS, M. F.; DIAS, M. S. Measurement of gamma-ray probability per decay of ^{186}Re . *In: 2008 IEEE NUCLEAR SCIENCE SYMPOSIUM CONFERENCE, MEDICAL IMAGING CONFERENCE; 16th ROOM TEMPERATURE SEMICONDUCTOR DETECTOR WORKSHOP*, 19-25 out. 2008, Dresden/Alemanha. *2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2008. p. 1006-1010. DOI: 10.1109/NSSMIC.2008.4774566.
17. MOREIRA, D. S. *et al.* Determination of ^{198}Au X-rays emission probabilities. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, p. 1566- 1570, 2010.
18. KOSKINAS, M. F. *et al.* Primary Standardization of Ga-72. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 64, p. 1225-1228, 2006.

19. MAIDANA, N. L. *et al.* Absolute measurement of Am-242g sources activities in Am-241 (n, gamma) cross-section determination: improvement by simulation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, v. 553, p. 559-568, 2005.
20. MAIDANA, N. L. *Medida de secções de choque para reações de captura de nêutrons no ⁵⁷Co, ¹³⁷Cs e ²⁴¹Am considerando a formação de estados isoméricos.* 2000. 188 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2000.
21. YAMAZAKI, I. M. *et al.* Disintegration rate and gamma-ray emission probability per decay measurement of Cu-64. *Applied radiation and isotopes*, v. 134, p. 311-315, 2017.
22. DIAS, M. S.; MAIDANA, N. L.; KOSKINAS, M. F. Measurement of the thermal neutron capture cross section and resonance integral of Am-241. *Radiochimica Acta*, v. 89, p. 419-423, 2001.
23. KOSKINAS, M. F. *et al.* Disintegration rate measurement of ¹⁸²Ta. *Appl. Radiat. Isotopes*, v. 66, p. 934-936, 2008.
24. YAMAZAKI, I. M. *Padronização em sistema primário por coincidências 4πβ-γ e determinação das intensidades de emissão gama por decaimento dos radionuclídeos Cu- 64 e Ho-166.* 2019. 161 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2019. DOI: 10.11606/T.85.2019.tde-08032019-110934.
25. MORAIS, T. S. L.; DIAS, M. S. Study of induced activity of ¹⁶⁷Ho from different neutron capture paths. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 1291, p. 012024, jul. 2019.
26. KOSKINAS, M. F.; FONSECA, K. A.; DIAS, M. S. Covariance methodology applied to uncertainties in I-126 disintegration rate measurements. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, v. 369, p. 437-440, 1996.
27. KOSKINAS, M. F. *et al.* Covariance methodology applied to ³⁵S disintegration rate measurements by the CIEMAT/NIST method. *Radiation Physics and Chemistry (1993)*, v. 95, p. 131-133, 2014.
28. KOSKINAS, M. F. *et al.* Determination of gamma-ray emission probabilities per decay of Ga-68. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 87, p. 118-121, 2014.
29. TAKEDA, M. N.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Application of Monte Carlo Simulation to ¹³⁴Cs standardization by means of 4πβ-γ coincidence system. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 52, n. 5, p. 1716-1720, 2005.

30. ORNL. *Monte Carlo N-Particle Transport Code System, MCNP6, RSICC Computer Code-Collection*. Oak Ridge National Laboratory, 2006.
31. DIAS, M. S.; TAKEDA, M. N.; KOSKINAS, M. F. Application of Monte Carlo simulation to the prediction of extrapolation curves in the coincidence technique. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 64, p. 1186-1192, 2006.
32. DIAS, M. S. *et al.* Improvements in the Monte Carlo Code for simulating $4\pi\beta(\text{PC})-\gamma$ coincidence system measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 12-00550R1, 2013.
33. DIAS, M. S. *et al.* SUMCOR: Cascade summing correction for volumetric sources applying MCNP6. *Applied radiation and isotopes*, v. 134, p. 205-211, 2018.

MEDIDAS DE PARÂMETROS ASSOCIADOS A REAÇÕES NUCLEARES INDUZIDAS POR NÊUTRONS NO REATOR IEA-R1

*Mauro S. Dias, Renato Semmler, Ione M. Yamazaki,
Denise S. Moreira, Franco Brancaccio, Marina F. Koskinas*

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

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma retrospectiva dos diversos parâmetros para reações nucleares induzidas por nêutrons, que foram determinados pelo Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN) do IPEN, utilizando o reator IEA-R1. Esses parâmetros incluem: seções de choque, integrais de ressonância, além dos parâmetros k_0 e Q_0 , que são associados ao Método de Ativação Neutrônica (NAA). Para este propósito, o LMN dispõe de sistemas de calibração primários e secundários, que são necessários para a determinação da atividade do radionuclídeo

produzido na reação com nêutron. Os resultados destes estudos possibilitaram a melhoria da qualidade nos dados nucleares, a publicação de diversos trabalhos em periódicos internacionais, além da orientação de Mestrados e Doutorados.

1. INTRODUÇÃO

O Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN) do IPEN, desde a o início da década de 90, vem determinando experimentalmente diversos parâmetros para reações nucleares induzidas por nêutrons, utilizando o reator IEA-R1. Esses parâmetros incluem: secções de choque, integrais de ressonância, além dos parâmetros $k0$ e $Q0$, que são associados ao Método de Ativação Neutrônica (NAA). Este trabalho apresenta uma retrospectiva dessas medidas. Para este propósito, o laboratório dispõe de um sistema de calibração secundário que utiliza detector semicondutor de HPGe. Em alguns casos, torna-se necessária a utilização de sistemas de calibração primários, por meio da técnica de coincidência $4\pi\beta-\gamma$, também disponíveis no LMN. Estes sistemas primários servem para gerar fontes padrões para o sistema secundário ou para determinar diretamente a atividade do radionuclídeo formado pela reação nuclear. A seguir são apresentadas as diferentes medidas de parâmetros efetuadas ao longo dos anos, classificadas pelo tipo de parâmetro e reação nuclear envolvida.

2. SECÇÕES DE CHOQUE E INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA

No início da década de 1990, o LMN iniciou suas pesquisas de medidas de secção de choque no estudo das reações de limiar para o espectro de nêutrons de fissão do ^{235}U , componente do núcleo do reator IEA-R1. Para reduzir a ativação produzida por meio de nêutrons térmicos e epitérmicos, as amostras são irradiadas no interior de um envoltório de cádmio, juntamente com um conjunto de amostras de referência, para as quais as secções de choque de limiar na região rápida sejam bem conhecidas.

As reações inicialmente estudadas foram: $^{58}\text{Ni}(n,2n)^{57}\text{Ni}$, $^{127}\text{I}(n,2n)^{126}\text{I}$, $^{55}\text{Mn}(n,2n)^{54}\text{Mn}$, $^{63}\text{Cu}(n,2n)^{62}\text{Cu}$ e $^{31}\text{P}(n,p)^{31}\text{Si}$. Em seguida, iniciou-se um programa de mestrado[1] em que foram estudadas as seguintes reações: $^{115}\text{In}(n,n')^{115\text{m}}\text{In}$, $^{232}\text{Th}(n,f)\text{P.F.}$, $^{46,47,48}\text{Ti}(n,p)^{46,47,48}\text{Sc}$, $^{55}\text{Mn}(n,2n)^{54}\text{Mn}$, $^{51}\text{V}(n,\alpha)^{48}\text{Sc}$, $^{90}\text{Zr}(n,2n)^{89}\text{Zr}$, $^{93}\text{Nb}(n,2n)^{92\text{m}}\text{Nb}$, $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$, $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$, $^{59}\text{Co}(n,\alpha)^{56}\text{Mn}$ e $^{64}\text{Cu}(n,\alpha)^{60}\text{Co}$. Estes estudos, além da dissertação de mestrado, deu origem a duas publicações em periódicos internacionais [2, 3].

Em continuidade, iniciou-se um programa de doutorado [4] versando sobre a medida da secção de choque e integral de ressonância para algumas reações de captura radiativa, em alvos de núcleos radioativos. Neste programa, foram incluídas as reações $^{137}\text{Cs}(n,\gamma)^{138}\text{Cs}$, $^{57}\text{Co}(n,\gamma)^{58}\text{Co}$ e $^{241}\text{Am}(n,\gamma)^{242\text{g}}\text{Am}$. Além do doutorado, estes estudos deram origem a várias publicações em periódicos internacionais [5-8]. Após estas medidas, o LMN participou de um estudo desenvolvido pelo Instituto de Física da USP, relacionado à determinação da secção de choque e integral de ressonância para a reação $^{41}\text{K}(n,\gamma)^{42}\text{K}$, dando origem a uma publicação internacional [9].

A partir de 2017, iniciou-se um programa de mestrado [10] com o estudo da determinação da seção de choque térmica e integral de ressonância, para a reação $^{166\text{m}}\text{Ho}(n,\gamma)^{167}\text{Ho}$. Esta medida é particularmente complexa, uma vez que demanda a determinação da atividade por um método primário, com os núcleos radioativos $^{166\text{m}}\text{Ho}$ e ^{166}H , agindo como interferentes. Este estudo já possibilitou uma publicação em periódico [11].

3. PARÂMETROS ASSOCIADOS À ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

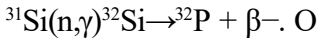
A partir de 2007, o LMN iniciou suas pesquisas relacionadas à determinação de parâmetros relacionados ao Método $k0$ de Análise por Ativação Neutrônica, aplicando a metodologia de Análise por Covariâncias para o tratamento das incertezas dos dados. Esta iniciativa foi pioneira na literatura e deu ensejo à determinação de diversos parâmetros relacionados com o Método $k0$ com análise rigorosa das incertezas. Inicialmente, associado a um programa de doutorado [12], foi determinado com precisão o parâmetro α [13], associado à forma do espectro de nêutrons epitérmicos, na posição 24A que fica próxima ao núcleo do reator IEA- R1, conforme mostra a Figura 1. Em seguida, nesta mesma posição, mediu-se os parâmetros $k0$ e $Q0$ para os núcleos ^{64}Zn e ^{68}Zn [14]. Em continuidade, iniciou-se um novo programa de doutorado [15], resultando na determinação de $k0$ e $Q0$ para os núcleos ^{74}Se , ^{113}In , ^{186}W e ^{191}Ir [16]. As posições das amostras para a irradiação de 2015, estão apresentadas na Figura 2.

4. OUTRAS APLICAÇÕES ESPECÍFICAS COM FEIXES DE NÊUTRONS

Durante o início dos anos 2000, foi desenvolvido no LMN um programa de doutorado [17] versando sobre a deconvolução de espectros de nêutrons aplicando Redes Neurais, utilizando como detectores de nêutrons: folhas de ativação e

Esferas de Bonner. Além do doutorado, este estudo deu origem a uma publicação em periódico internacional [18].

Durante a década de 1990 e início dos anos 2000, o IPEN desenvolveu um sistema de dopagem de silício para a produção de semicondutores, por meio da reação



LMN participou deste desenvolvimento, que deu origem a duas publicações em periódicos internacionais [19,20].

No período de 2014 a 2015, o LMN participou de uma colaboração com o grupo de imageamento com nêutrons do IPEN, por meio da modelagem por Monte Carlo de um dos canais de irradiação do reator IEA-R1, utilizando o código MCNP. Este estudo deu origem a três publicações em periódicos internacionais [21-23].

Figura 1 – Configuração do reator IEA-R1 de outubro de 2014. A posição de irradiação utilizada (24 A) é indicada por uma seta.

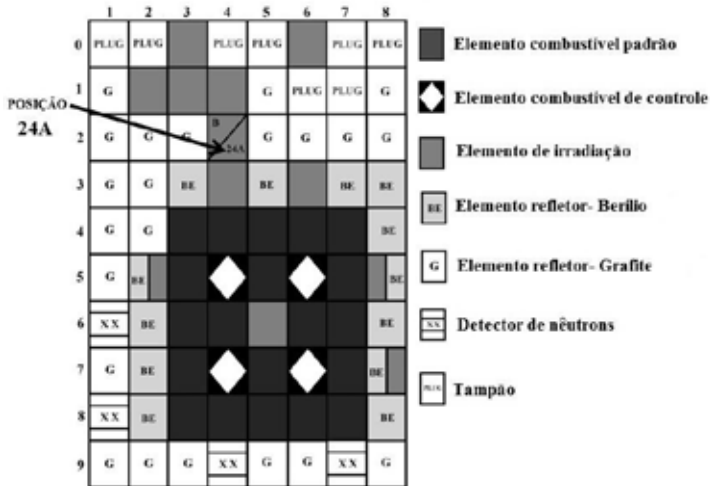


Figura 2 – Coelho preparado para as irradiações realizadas no ano de 2015 (a); com amostras sem cobertura de cádmio (b); com amostras com cobertura de Cd (c); visão frontal do coelho.



5. CONCLUSÃO

O reator IEA-R1 tem sido essencial para as pesquisas do LMN, possibilitando a determinação de diversos parâmetros neutrônicos de importância em tecnologia nuclear e de interesse na comunidade científica, conforme verifica-se pelos trabalhos apresentados em conferências ou aceitos para publicação em periódicos internacionais. Além disso, tem sido muito importante na formação de recursos humanos de alto nível, contribuindo para os programas de mestrado, doutorado e pós-doutorado do IPEN/USP. Para o futuro, estão previstas as medidas de parâmetros associados ao método $k0$ e secções de choque, para núcleos que requerem uma melhoria na qualidade dos dados apresentados na literatura.

AGRADECIMENTOS

A equipe do LMN agradece a todos os colaboradores que participaram ou tem participado nas pesquisas relacionadas ao uso do reator IEA-R1, a saber: alunos de pós-graduação do LMN nos diversos níveis; ao IPEN: pela equipe de irradiação do reator, à oficina mecânica e à direção do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq), que tem dado o máximo de apoio às atividades do LMN nesta área.

REFERÊNCIAS

1. MAIDANA, N. L. *Medidas de secções de choque médias no espectro de fissão do U-235, para algumas reações de limiar*. 1993. 88 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1993. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10314>.
2. GERALDO, L. P.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Average neutron gross section measurements in U-235 fission spectrum for some threshold reactions. *Radiochim. Acta*, v. 57, n. 2-3, jan. 1992.
3. MAIDANA, N. L.; DIAS, M. S.; GERALDO, L. P. Measurements of U-235 fission neutron spectrum averaged cross sections for threshold reactions. *Radiochim. Acta*, v. 64, n. 1, jan. 1994.
4. MAIDANA, N. L. *Medida de secções de choque para reações de captura de nêutrons no ^{57}Co , ^{137}Cs e ^{241}Am considerando a formação de estados isoméricos*. 2000. 188 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, 2000.
5. MAIDANA, N. L.; MESA, J.; VANIN, V. R.; CASTRO, R. M.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. $^{57}\text{Co}(n,g)^{58}\text{Co}$ reaction cross section: thermal and resonance integral measurements and energy dependence. *Phys. Rev. C*, v. 70, n. 1, p. 014602, jul. 2004.
6. MAIDANA, N. L.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Measurement of the thermal neutron capture cross section of Cs-137. *Radiochim. Acta*, v. 83, n. 3, jan. 1998.
7. MAIDANA, N. L.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Measurement of the thermal neutron capture cross section and resonance integral of Am-241. *Radiochim. Acta*, v. 89, n. 7, jan. 2001.
8. MAIDANA, N. L.; TAKEDA, M. N.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F.; VANIN, V. R. Absolute measurement of sources activities in the cross-section determination: improvement by simulation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, v. 553, n. 3, p. 559-568, nov. 2005.
9. FERREIRA JR., F. A.; MAIDANA, N. L.; VANIN, V. R.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F.; LÓPEZ-PINO, N. $^{41}\text{K}(n, \gamma)^{42}\text{K}$ thermal and resonance integral cross section measurements. *Radiochim. Acta*, v. 100, n. 12, p. 871-878, dez. 2012.

10. MORAIS, T. S. L. *Medida de seção de choque térmica e integral de ressonância para a reação $166\text{mHo}(n,\gamma)167\text{Ho}$* . 2020. 117 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2020. DOI:10.11606/D.85.2020.tde-07102020-140506.
11. MORAIS, T. S. L.; DIAS, M. S. Study of induced activity of 167Ho from different neutron capture paths. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 1291, p. 012024, jul. 2019.
12. CARDOSO, V. *Estudo das covariâncias envolvidas no método k_0 de análise por ativação neutrônica*. 2011. 119 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/T.85.2011.tde-09052012-150636.
13. DIAS, M. S.; CARDOSO, V.; KOSKINAS, M. F.; YAMAZAKI, I. M. Determination of the neutron spectrum shape parameter α in k_0 NAA methodology using covariance analysis. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 68, n. 4-5, p. 592-595, 2010.
14. DIAS, M. S. *et al.* Measurements of k_0 and Q_0 values for $64\text{Zn}(n,\gamma)65\text{Zn}$ and $68\text{Zn}(n,\gamma)69\text{mZn}$ reactions with covariance analysis. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 69, n. 7, p. 960-964, jul. 2011.
15. BARROS, L. F. *Determinação de k_0 e Q_0 para as reações $74\text{Se}(n,g)75\text{Se}$, $113\text{In}(n,g)114\text{mIn}$, $186\text{W}(n,g)187\text{W}$ e $191\text{Ir}(n,g)192\text{Ir}$* . 2018. 166 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/T.85.2018.tde-21092018-143710.
16. BARROS, L. F. *et al.* Determination of k and Q for 74Se , 113In , 186W and 191Ir targets applying covariance analysis. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 154, p. 108846, dez. 2019.
17. BRAGA, C. C. *Aplicação da técnica de redes neurais em espectrometria e dosimetria de nêutrons, utilizando Esferas de Bonner e folhas de ativação*. 2001. 133 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2001. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10911>.
18. BRAGA, C. C.; DIAS, M. S. Application of neural networks for unfolding neutron spectra measured by means of Bonner Spheres. *Nucl. Instruments*

Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., v. 476, n. 1-2, p. 252-255, jan. 2002.

19. CARBONARI, A. W.; PENDL, W.; SEBASTIÃO, J. R.; SAXENA, R. N.; DIAS, M. S. An irradiation rig for neutron transmutation doping of silicon in the IEA-R1 research reactor. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, v. 83, n. 1-2, p. 157-162, out. 1993.

20. DIAS, M.; SEBASTIÃO, J.; KOSKINAS, M. Methodology for monitoring the residual activity in silicon rods irradiated with thermal neutrons. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 57, n. 6, p. 801-804, dez. 2002.

21. PUGLIESI, F.; STANOJEV PEREIRA, M. A.; PUGLIESI, R.; DIAS, M. S. The feasibility of the polycarbonate Durolon™ as a thermal neutron dosimeter. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 89, pp. 1-5, jul. 2014.

22. PUGLIESI, R.; ANDRADE, M. L. G.; DIAS, M. S.; SIQUEIRA, P. T. D.; PEREIRA, M. A. S. Study of pixel damages in CCD cameras irradiated at the neutron tomography facility of IPEN-CNEN/SP. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, v. 804, p. 59-63, dez. 2015.

23. PUGLIESI, R.; ANDRADE, M. L. G.; PEREIRA, M. A. S.; SCHOUERI, R. M.; DIAS, M. S. Neutron imaging at the IPEN-CNEN/SP and its use in technology. *Neutron News*, v. 25, n. 4, p. 40-43, out. 2014.

IMAGEAMENTO COM NÊUTRONS NO IPEN-CNEN/SP

Grupo de imageamento com nêutrons

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Prof Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP

RESUMO

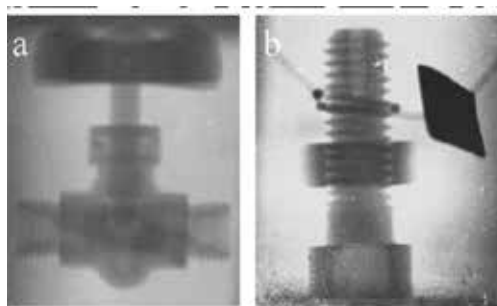
O imageamento com nêutrons pode ser definido como um conjunto de técnicas que fazem uso do nêutron como radiação penetrante para investigar a estrutura interna de um objeto, e dentre estas estão as de radiografia (2D) e de tomografia (3D). O texto abaixo traz uma breve sinopse das atividades e dos resultados importantes, referentes à estas técnicas, que foram obtidos pelo grupo de trabalho do IPEN-CNEN/SP, mediante a utilização do Reator Nuclear de Pesquisas IEA-R1, entre os anos de 1987 e 2019.

1. INTRODUÇÃO

As atividades referentes à técnica da radiografia com nêutrons se iniciaram na Divisão de Física Nuclear, antiga TFF, do IPEN-CNEN/SP em meados de 1987, mediante alguns estudos preliminares da viabilidade de se obter imagens em

polímeros, quando irradiados com nêutrons, oriundos do reator nuclear de pesquisa IEA-R1[1,2]. Estes estudos foram realizados inicialmente utilizando o feixe de nêutrons frios do canal de irradiação BH03, em que operava um espectrômetro tipo filtro de berílio-tempo de voo, obtendo-se os parâmetros para caracterização da técnica da radiografia com nêutrons em detectores de traços nucleares de estado sólido (SSNTD). A Figura 1 mostra duas das primeiras imagens radiográficas (neutronografias) obtidas, publicadas em 1987[2]. Posteriormente, foram realizados outros testes de viabilidade utilizando o feixe de nêutrons térmicos do BH10, em que operava um espectrômetro três eixos. Neste canal foram necessárias algumas adaptações, como o emprego de filtros de chumbo para minimizar a intensidade da radiação gama vinda do núcleo do reator [3,4]. Entre 1987 e 1991, foram realizados vários trabalhos de aprendizagem neste canal de irradiação, permitindo estabelecer as condições experimentais acerca da obtenção de imagens radiográficas tanto em SSNTD como em filmes convencionais de emulsão utilizados normalmente em radiografias com raios-X [5-8].

Figura 1 – Primeiras neutronografias obtidas no BH03 do reator IEA-R1. Válvula tipo agulha (a); parafuso de aço (b).



Em 1992, o grupo de trabalho de radiografia com nêutrons do IPEN-CNEN/SP instalou no BH08 do mesmo reator, um equipamento totalmente projetado e desenvolvido por seus componentes, e que ficou em operação até 1997. Em 1998 foi otimizado no sentido de facilitar a manipulação e posicionamento preciso de amostras. Nesta mesma época foram feitos diversos testes de viabilidade para sua aplicação na inspeção de airbags, e de microrrachaduras em concreto [9]. A Figura 2 mostra os componentes do grupo de trabalho desta época. Desde então, o grupo de Imageamento com Nêutrons vem se dedicando ao aprimoramento desta técnica em um equipamento de excelência, tanto para pesquisas quanto para a formação de pessoal técnico/científico especializado [10-13].

Figura 2 – Equipamento para radiografia com nêutrons instalado no BH08, 1998.

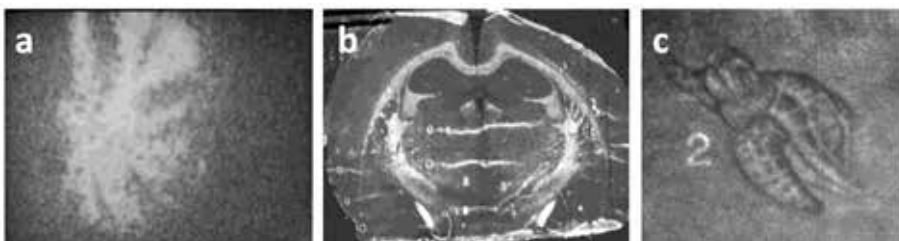


2. TRABALHOS REALIZADOS

Entre 1997 e 2009 o grupo de trabalho desenvolveu diversas atividades, para a obtenção de imagens com nêutrons no equipamento instalado no BH08, das quais:

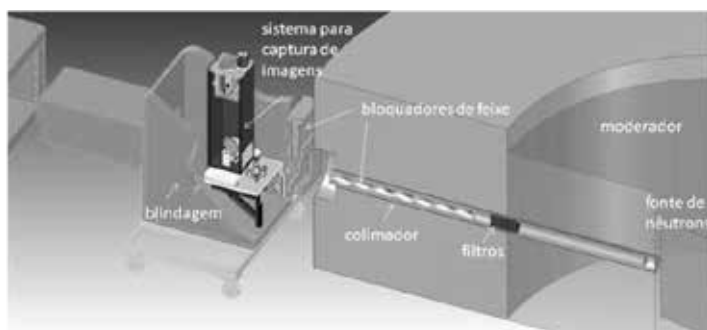
- estabelecer as bases quantitativas para a obtenção de imagens com nêutrons utilizando SSNTD [13,14,19,24,25];
- implementar as bases para a obtenção de imagens com nêutrons utilizando filmes de emulsão [9,10,15,18,20,21,23,26];
- imageamento em tempo-real para o estudo de processos dinâmicos de movimento de líquidos mesmo se envoltos por espessas camadas de metais [16,17];
- radiografia com partículas alfa induzidas por nêutrons para o estudo de materiais extremamente finos (Figuras 3a e 3b) [22,27,28];
- radiografia com elétrons induzidas por nêutrons para o estudo de materiais extremamente finos (Figura 3c) [23,26].

Figura 3 – Radiografia induzida por nêutrons: colônia de bactérias (a); corte histológico tecido cerebral de camundongo (b); marca d'água em nota brasileira (c).



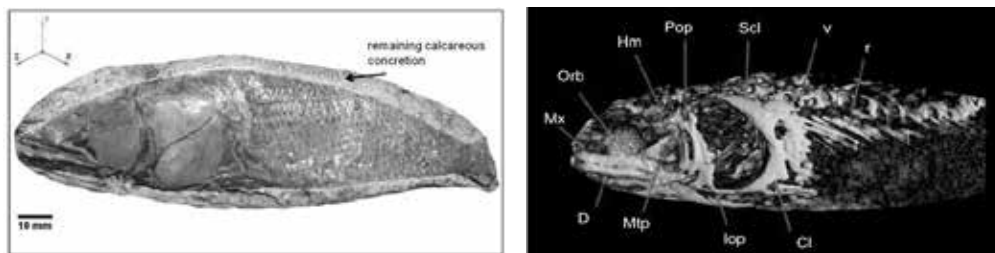
Em 2009 se iniciou o projeto para construção e instalação de um equipamento para Tomografia com Nêutrons no BH08 e, em meados de 2010, este foi transferido para o BH14 do mesmo reator, onde está operacional desde 2011 [29]. A Figura 4 é um diagrama deste equipamento, no qual estão destacados alguns dos seus componentes. A seguir estão apresentados exemplos de estudos realizados neste equipamento.

Figura 4 – Diagrama do equipamento para tomografia com nêutrons do IPEN-CNEN/SP.



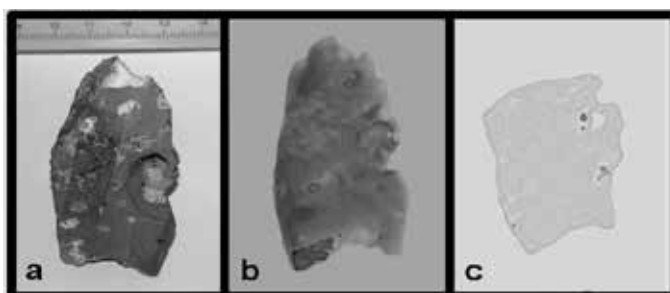
- **Paleontologia** – Estrutura osteológica de peixe fóssil (IPEN-IGEO-USP) [30].

Figura 5 – Fóssil “*Notelops Brama*” e imagem 3D evidenciando suas estruturas osteológicas.



- **Geologia** – Distribuição de Crisocola em minérios (IPEN-IGEO-USP) [31].

Figura 6 – Minério (a); imagem geral 3D (b); fatia tomográfica evidenciando a crisocola (vermelho) (c).

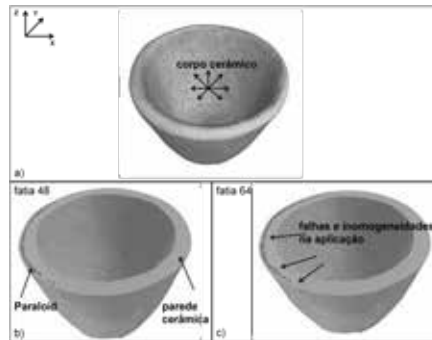


- **Arqueologia** – Conservação de vaso cerâmico indígena (Macuxí) com Paraloid [32].

Figura 7 – Vaso cerâmico indígena.



Figura 8 – Imagens 3D mostrando a localização(vermelho) do Paraloid.



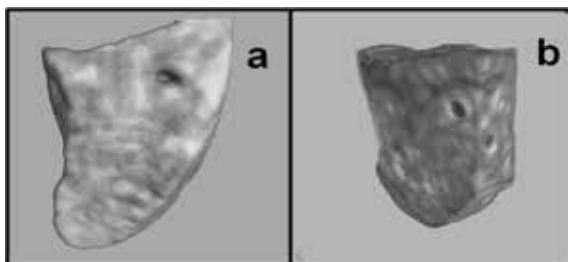
3. EVOLUÇÃO DA TÉCNICA

O grupo de imageamento com nêutrons desenvolveu quatro métodos experimentais para a evolução da técnica: 1) determinação da divergência angular do feixe de nêutrons (penumbra); 2) avaliação do consenso de que a técnica de imageamento com nêutrons é não destrutiva; 3) verificação da viabilidade de identificação de materiais por tomografia; 4) avaliação da distribuição de água em células de combustível à hidrogênio [33,34].

4. TRABALHOS NO ESTADO DA ARTE

Geologia – Início dos estudos para determinação qualitativa e quantitativa da concentração de óleo em rochas reservatório de petróleo. A Figura 9 ilustra duas das imagens obtidas.

Figura 9 – Imagens 3D: geral (a); distribuição de óleo (diversas cores) no interior do minério (b).



Round Robin – Em 2018, a Agência Internacional de Energia Atômica propôs a realização de uma atividade internacional entre os institutos que possuem equipamentos de excelência para tomografia com nêutrons, visando o estudo comparativo em um conjunto de amostras padrões desenvolvidos no Instituto Paul Scherrer. O IPEN faz parte dos laboratórios selecionados, para participar deste estudo.

REFERÊNCIAS

1. MORAES, M. A. P. V.; PUGLIESI, R.; KHOURI, M. T. F. C. *Determinação de boro em soluções aquosas, empregando um feixe de nêutrons filtrado, pela técnica do registro de traços*. 1985. 6 p. (IPEN-PUB-86). Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/25037>.
2. PUGLIESI, R.; MORAES, M. A. P. V. Aspectos qualitativos da neutrongrafia pela técnica do registro de traços. *Ciência e Cultura*, São Paulo, v. 39, n. 8, p. 772-774, 1987.
- 3 – MENEZES, M. O.; PUGLIESI, R. Radiografia com nêutrons pelos métodos de conversão direta e indireta. *In: 44ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC*, 12-17 jul. 1992, São Paulo – SP.
4. MENEZES, M. O. *Desenvolvimento e aplicação da técnica da radiografia de nêutrons por conversão direta e indireta*. 1994. 98 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN/CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1994. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10366>.
5. PUGLIESI, R.; MORAES, M. A. P. V.; YAMAZAKI, I. M.; ACOSTA, C. F. Neutronography experiments at the IEA-R1 nuclear research reactor. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR DATA FOR SCIENCE*

- AND TECHNOLOGY, 30 maio-3 jun. 1988, Mito/Japan, 1988. p. 1095-1097. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/14754>.
6. PUGLIESI, R.; MORAES, M. A. P. V.; YAMAZAKI, I. M.; ACOSTA, C. F. Radiografia com nêutrons no reator nuclear IEA-R1. *In: 2º CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR*, 24-29 abr. 1988, Rio de Janeiro – RJ. 1988. p. 161-170. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/13028>.
7. PUGLIESI, R.; MORAES, M. A. P. V.; YAMAZAKI, I. M. Characteristics of some track detectors applied for neutron radiography. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part A. Appl. Radiat. Isot.*, v. 41, n. 6, p. 601-605, 1990.
8. PUGLIESI, R.; MORAES, M. A. P. V.; YAMAZAKI, I. M. Characteristics of some track detectors for neutron radiography. *In: 3º CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR*, 22-27 jul. 1990, Rio de Janeiro – RJ. *Anais [...]*, 1990. p. 18-25.
9. PUGLIESI, R.; ANDRADE, M. L. G. Study of cracking in concrete by neutron radiography. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 48, n. 3, p. 339-344, 1997.
10. PUGLIESI, R.; MENEZES, M. O.; ASSUNÇÃO, M. P. M. Detection of aluminium corrosion products by neutron radiography. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A Applied Radiation Isotopes*, v. 43, n. 5, p. 663-665, 1992.
11. ASSUNÇÃO, M. P. M.; PUGLIESI, R. Radiografia com nêutrons utilizando detectores de traços nucleares de estado sólido. *In: 44ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC*, 12-17 jul. 1992, São Paulo – SP.
12. MENEZES, M. O.; PUGLIESI, R. Radiografia com nêutrons pelos métodos de conversão direta e indireta. *In: 44ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC*, 12-17 jul. 1992, São Paulo – SP.
13. ASSUNÇÃO, M. P. M.; PUGLIESI, R.; MENEZES, M. O. Characteristics of the solid state nuclear track detector CN-85 for neutron radiography. *In: 4th WORLD CONFERENCE ON NEUTRON RADIOGRAPHY*, May 10-16, 1992, San Francisco, California.
14. ASSUNÇÃO, M. P. M. *Desenvolvimento da técnica de radiografia com nêutrons pelo método do registro de traços nucleares*. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992. 86p.
15. MENEZES, M. O. *Desenvolvimento e aplicação da técnica da radiografia com nêutrons por conversão direta e indireta*. 1994. 98 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade

de São Paulo (USP), São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10366>.

16. MENEZES, M. O. *Radiografia com nêutrons em tempo real*. 2000. 79 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/9284>.

17. MENEZES, M. O.; PUGLIESI, R.; PEREIRA, M. A. S.; ANDRADE, M. L. G. Real-time neutron radiography at the IEA-R1m nuclear research reactor. *Braz. J. Phys.* v. 33, n.2, p. 282-285, jun. 2003.

18. PUGLIESI, R.; GERALDO, L. P.; MENEZES, M. O.; ANDRADE, M. L. G.; STANOJEV PEREIRA, M. A.; Maizato, M. S. Inspection of an artificial heart by the neutron radiography technique. *In: 3rd INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON NR*. March 16-19, 1998, Lucerne – Switzerland.

19. PEREIRA, M. A. S. *Emprego dos policarbonatos Makrofol-DE e CR-39 em radiografia com nêutrons*. 2000. 81 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações). – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.

20. ANDRADE, M. L. G. *Caracterização de sistemas filme-conversor para radiografia com nêutrons*. 2002. 75 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10986>.

21. IAEA. *Neutron imaging: a non-destructive tool for materials testing*. Vienna/Áustria, IAEA- TECDOC-1064, 2008. 136 p. Disponível em: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1604_web.pdf.

22. PEREIRA, M. A. S. *Radiografia com partículas alfa induzidas por nêutrons*. 2008. 103 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. DOI: 10.11606/T.85.2008.tde-10062008-144720.

23. ANDRADE, M. L. G. *Radiografia com elétrons induzidos por nêutrons*. 2008. 79 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. DOI:10.11606/T.85.2008.tde-11062008-093842.

24. PUGLIESI, F. *Caracterização do Durolon como detector de traços nucleares de estado sólido*. 2008. 75 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações)

- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. DOI:10.11606/T.85.2008.tde-20082009-191238.
25. PUGLIESI, F.; SCIANI, V.; STANOJEV PEREIRA, M. A.; PUGLIESI, R. Digital system to characterize solid state nuclear track detectors. São Paulo, *Braz. J. Phys.*, v. 37, n. 2a, p. 446-449, jun. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-97332007000300017>.
26. PUGLIESI, R.; ANDRADE, M. L. G.; STANOJEV PEREIRA, M. A.; PUGLIESI, F. Neutron-induced electron radiography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, v. 542, p. 81-86, 2005.
27. STANOJEV PEREIRA, M. A.; PUGLIESI, R.; PUGLIESI, F. Neutron induced radiography a new technique to inspect the internal structure of thin samples. *Brazilian Journal of Physics*, v. 38, n. 3A, p. 346-349, 2008.
28. STANOJEV PEREIRA, M. A.; PUGLIESI, R.; PUGLIESI, F. Neutron-induced alfa- radiography. *Radiation Measurements*, v. 43, p. 1226-1230, 2008.
29. SCHOUERI, R. M. *Projeto e instalação de um equipamento para tomografia com nêutrons no IPEN-CNEN/SP*. 2016. 93 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. DOI:10.11606/D.85.2016.tde-06052016-074255.)
30. PUGLIESI, R.; PEREIRA, M. A. S.; ANDRADE, M. L. G.; BASSO, J. M. L.; VOLTANI, C. G.; GONZALES, I. C. Study of the fish fossil *Notelops brama* from Araripe-Basin Brazil by neutron tomography. *Nuclear Instruments and Methods A*, v. 919, p. 68-72, 2019.
31. GARDA, G. M.; FILGUEIRA, D. A.; PUGLIESI, R.; STANOJEV PEREIRA, M. A.; SAYEG, I. J. Estudo da mineralização de cobre em basaltos do Grupo Serra Geral, utilizando difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva e tomografia com nêutrons. *Geologia USP. Série Científica*, v. 19, n. 3, p. 111-127, 2019. DOI: <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v19-152501>.
32. STANOJEV PEREIRA, M. A.; PUGLIESI, R. Penetration of the consolidant Paraloid® B-72 in *Macuxi* indigenous ceramic vessels investigated by neutron tomography. *Nuclear Instruments and Methods A*, v. 889, p. 118-121, 2018.
33. PUGLIESI, R.; STANOJEV PEREIRA, M. A.; SCHOUERI, R. M. Method to evaluate the L/D ratio of neutron imaging beams. *Brazilian Jour. of Radiation Science*, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2017.

34. LOPES, T.; BERUSKI, O. *et al.* Spatially resolved oxygen reaction, water, and temperature distribution: experimental results as a function of flow field and implications for polymer electrolyte fuel cell operation. *Applied Energy*, v. 252, n. 113421, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113421>.

MEDIDA DA MEIA-VIDA DO $^{166}\text{G}\text{Ho}$

*Thales S. L. Morais, Marina F. Koskinas,
Denise S. Moreira, Mauro S. Dias*

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

RESUMO

O conhecimento prévio da meia-vida de um radioisótopo possibilita o planejamento de experimentos e determinação de outras grandezas relacionadas a este radionuclídeo. Para aumentar a confiabilidade e precisão, foram realizadas medidas da meia-vida do $^{166}\text{G}\text{Ho}$ em detector semicondutor do tipo germânio hiperpuro (HPGe) no Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN) do Centro do Reator de Pesquisas – IPEN (CRPq). O $^{166}\text{G}\text{Ho}$ foi produzido a partir da reação $^{165}\text{Ho}(n,\gamma)^{166}\text{G}\text{Ho}$ e as irradiações foram realizadas no reator IEA-R1 (IPEN/CNEN). A média dos valores encontrados para a meia-vida foi de $T_{1/2} = 26,71 \pm 0,12$ h, que é compatível com os dados encontrados na literatura.

INTRODUÇÃO

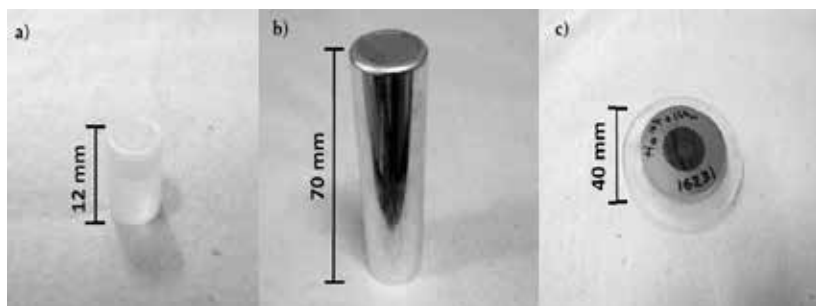
A meia-vida é uma das grandezas físicas mais importantes para o estudo das propriedades dos radioisótopos e, portanto, sua determinação com precisão é imprescindível. O ^{166}gHo utilizado para esta medida foi obtido pela reação de captura radiativa $^{165}\text{Ho}(n,\gamma)^{166}\text{gHo}$. Este trabalho é parte de um estudo mais abrangente das propriedades desse radionuclídeo que inclui os materiais e procedimentos descritos a seguir.

EXPERIMENTAL

As amostras foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de ^{166}mHo , contendo carregador de ^{165}Ho , proveniente do Electrotechnical Laboratory do Japão[1]. Inicialmente foi pipetada uma alíquota desta solução diluída em um pequeno recipiente de polietileno (Figura 1a). Após a secagem, o recipiente foi tampado e colocado dentro do invólucro de alumínio (“coelho”) (Figura 1b) e levado para ser irradiado na posição 24A do núcleo do reator IEA-R1 do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do IPEN-CNEN/SP por um período de, aproximadamente, uma hora.

Após o tempo de espera, para que a atividade do invólucro de alumínio fosse reduzida, foi retirado o recipiente de polietileno do coelho de alumínio e levado até o Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN), localizado no mesmo Centro, para a preparação das amostras a serem medidas no espectrômetro. No LMN, a amostra contida no recipiente de polietileno foi dissolvida em HCl e, em seguida, pipetada em filmes de Collodion (Figura 1c). Após a secagem dos filmes, as amostras foram levadas a um detector semicondutor do tipo germânio hiperpuro (HPGe). Para se obter a meia-vida deste radionuclídeo, que é da ordem de 26h, foram feitas contagens em intervalos de tempo pré-estabelecido.

Figura 1 – Recipiente de polietileno (a); invólucro de alumínio (“coelho”) (b); amostra em filme de colódio (c).

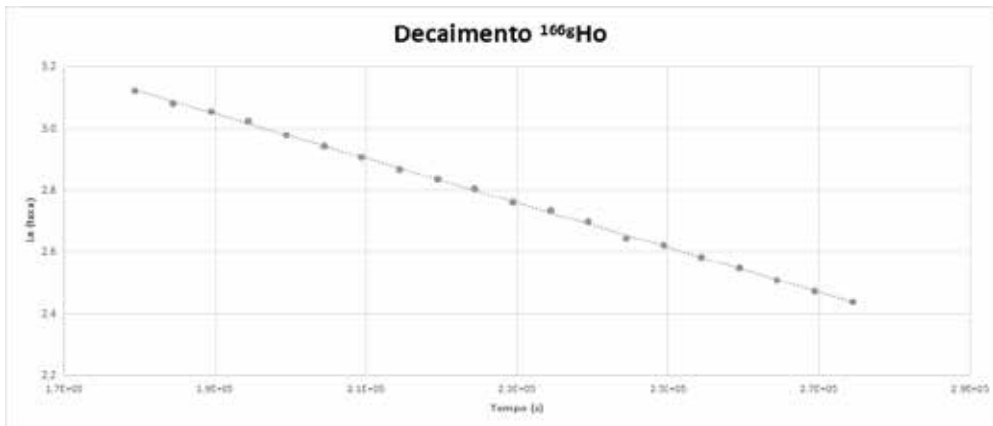


RESULTADOS

Foram realizadas medidas de meia-vida de duas amostras e o método utilizado foi a análise das contagens do pico de absorção total do ^{166}Ho equivalente a energia de 1379 keV.

Na Figura 2 é mostrado gráfico da taxa de contagem (em escala logarítmica) em função do tempo.

Figura 2 – Gráfico do logaritmo da taxa de contagem em função do tempo.



A partir dos valores obtidos para as taxas de contagens, após a aplicação das correções de empilhamento, tempo morto e tempo de decaimento, foi ajustada a reta apresentada no gráfico da Figura 2. A partir da inclinação dessa reta, foi calculado o valor apresentado na Tabela 1. Nesta tabela, estão apresentados os resultados das medidas, a média e o valor encontrado na literatura, com suas respectivas incertezas.

Pode-se observar que o resultado da média das medidas obtida no presente trabalho é compatível com os valor recomendado pela literatura [2] e também compatível com os resultados mais recentes [3].

Tabela 1 – Resultados das medidas, a média e dado da literatura

Medida	Valor (h)	Incerteza (h)
1	26,74	0,21
2	26,70	0,14
média	26,71	0,12
Nucleide.org [2]	26.795	0,029

4. CONCLUSÃO

A média do valor encontrado para as medidas realizadas no presente trabalho foi de $T_{1/2} = 26,71 \pm 0,12$ h que é compatível com os resultados da literatura. Porém, apresenta incerteza maior, sendo necessárias novas medidas para melhorar a precisão deste resultado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), do Brasil, pelo apoio parcial ao presente trabalho de pesquisa (bolsa de mestrado do primeiro autor).

REFERÊNCIAS

1. HINO, Y. *et al.* Absolute measurement of ^{166m}Ho radioactivity and development of sealed sources for standardization of gamma-ray emitting nuclides. *Applied Radiation and Isotopes: including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine*, v. 52, n. 3, p. 545-549, mar. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00208-0](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00208-0)
2. NUCLEIDE.ORG. *Table de Radionucléides BNM-LNHB/CEA*. 2004. Disponível em: http://www.nucleide.org/DDEP_WG/Nuclides/Ho-166_tables.pdf. Acesso em: 27 set. 2019.
3. BOBIN, C. *et al.* Activity measurements and determination of nuclear decay data of ^{166}Ho in the MRTDosimetry project. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 153, n. 108826, 2019. issn: 0969-8043. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804319305986>.

**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO
NEUTRÔNICA APLICADA A
AMOSTRAS DE INTERESSE
BIOLÓGICO**

AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM ALGAS MARINHAS COMESTÍVEIS E EM SEUS DERIVADOS USADOS NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

C. R. Albuquerque, V. A. Maihara, P. S. C. Silva

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

calbuuquerque@gmail.com

RESUMO

As algas marinhas comestíveis podem ser consideradas como alimento funcional e contribuem para as necessidades nutricionais humanas, sendo benéficas para a saúde humana. As algas podem ser utilizadas como bioindicadoras de contaminação ambiental, pois possuem alta capacidade de absorver e armazenar determinados elementos potencialmente tóxicos como o As. Neste estudo, os elementos As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, e Zn foram determinados pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) em 21 amostras de algas marinhas comestíveis de quatro espécies *Porphyra umbilicalis* (Nori), *Hijikia fusiforme* (Hijiki), *Laminaria sp* (Kombu). e *Undaria pinnatifida* (Wakame) e

em 3 derivados de algas (agar, carragenana e alginato de sódio). Foi possível verificar que as algas são excelentes fontes de elementos essenciais como Ca, Cr, Fe e Zn. O grupo de algas marrons (Hijiki, Kombu e Wakame) apresentaram altas concentrações de As, principalmente a espécie *Hijikia Fulsiforme*, o que chama a atenção uma vez que arsênio é um elemento tóxico e o consumo do mesmo pode acarretar problemas graves à saúde. Os derivados apresentaram concentrações menores para a maioria dos elementos exceto para Ca.

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, há muitas décadas, as algas marinhas fazem parte da dieta da população asiática, como Japão, China e Coreia. Com o passar do tempo, principalmente com o processo de migração para os países do ocidente no início do século XX, houve uma grande influência da cultura oriental sobre diferentes países [1]. No Brasil não foi diferente, cada vez mais os costumes orientais vêm se destacando na realidade do país, principalmente para a gastronomia, que conseqüentemente proporcionou um aumento considerável de restaurantes orientais.

As algas são excelentes fontes de minerais e podem apresentar valores mais altos em relação a plantas vasculares e animais terrestres [2], pois absorvem substâncias inorgânicas do ambiente e as armazenam [3,4].

As algas também são usadas como bioindicadoras de contaminação ambiental devido às suas características morfológicas e fisiológicas, pois possuem alta capacidade de absorver e armazenar certos elementos potencialmente tóxicos [5,6]. O grupo de algas marrons, como *Hijikia fusiforme* (Hijiki), *Undaria pinnatifida* (Wakame) e *Laminaria sp.* (Kombu), tem maior capacidade de armazenar As em relação ao grupo de algas vermelhas (*Porphyra umbilicalis* (Nori)) [7].

As algas vermelhas da espécie são as mais utilizadas comercialmente na alimentação humana e animal, na extração de ágar (fabricação de gomas, laxantes, meio de cultura para bactérias), na extração de carragenana (uso em laticínios, na fabricação de geleias e geleias), como espessante em sopas, molhos e como substituto não calórico de amido e gordura) [8].

Em muitos países, as indústrias alimentícias empregam uma ampla gama de derivados de algas, que contêm altos níveis de fibra, ácidos graxos, polissacarídeos poliinsaturados, minerais, vitaminas e antioxidantes. As algas e seus derivados também têm impacto econômico em vários setores, como aquicultura, indústria farmacêutica, biomedicina, medicina veterinária, indústria de cosméticos e saúde pública [9,10].

O objetivo deste estudo foi determinar a concentração de elementos essenciais e tóxicos como As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, e Zn nas espécies de algas marinhas comestíveis e seus derivados pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons (INAA), e verificar se os níveis encontrados estão de acordo com os limites recomendados para a saúde humana.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1 Preparação das amostras de algas e seus derivados

Vinte e quatro amostras de quatro espécies de algas comestíveis e seus derivados foram adquiridas em centros comerciais da cidade de São Paulo. Todas as amostras de algas comestíveis foram importadas de quatro países diferentes. As amostras foram trituradas e homogeneizadas usando um liquidificador doméstico, equipado com lâmina de titânio, até obter uma consistência de pó. A Tabela 1 mostra as diferentes espécies de algas (com seu nome comercial), suas origens e o número de cada espécie adquirida.

Tabela 1 – Resultados de concentrações e desvios padrão obtidos por INAA de longa duração na base seca

Espécie	Origem	As (µg/kg)*	Br (mg/kg)*	Ca (mg/kg)*	Co (µg/kg)*	Cr (µg/kg)*	Fe (mg/kg)*	Zn (mg/kg)*
<i>Porphyra umbilicals (Nori)</i>	China	21,5±2,6	55±6	2159±184	0,199±0,030	0,581±0,084	202±28	26,0±0,4
	Coreia I	18,5±1,7	37±3	1817±333	0,154±0,003	0,299±0,164	206±25	28±3
	Coreia II	26,7±0,3	53±2	2736±56	0,229±0,030	0,0014±0,0003	213±20	33±5
	Japão I	13,1±1,3	155±9	2320±261	0,106±0,057	0,304±0,144	49±3	26±4
	Japão II	21,6±1,1	320±41	5669±293	0,139±0,018	0,0016±0,0002	393±46	124±0,5
	EUA	18,6±1,1	89±3	3118±320	0,258±0,082	0,292±0,058	201±21	27±2
<i>Hijikia fusiforme (Hijiki)</i>	Japão I	69±8	192±3	14636±899	0,103±0,037	0,276±0,150	58±4	38±2
	Japão II	86±3	138±10	16531±224	0,444±0,027	4,7±1,3	997106	65±7
	China I	75±6	165±3	15326±2444	0,427±0,023	2,52±0,44	870±134	16±2
	ChinaII	78 ±11	130±2	12659±791	0,239±0,015b	4,63±0,39	468±2	24±1
	Coreia	145±6	181±23	19363±1222	0,398±0,027	1,51±0,2	541±53	26±2
	Japão I	56,7±4,6	189±6	9902±6196	0,085±0,005	0,123±0,003	37±3	19±2
<i>Laminaria sp (Kombu)</i>	Japão II	60,5±2,8	138±10	10089±200	0,118±0,009	2,7±0,4#	64±10	21±2
	China I	81,3±7,2	158±14	6879±428	0,052±0,005	0,16±0,02#	40,7±0,7	11±1
	China II	129 ±5	131±2	5461±452	0,018±0,007	0,116±0,009#	59,5±0,6	25±3
	Coreia	56,7±0,6	175±24	13316±1217	0,059±0,002	0,196±0,089	58±3	58±18
	Coreia	80,2±3,0	195±11	14659±627	0,392±0,102	1,91±0,04	562±23	33±1
	Coreia II	47,8±4,7	341±23	9927±383	0,119±0,006	0,67±0,22	135±3	41±3
<i>Undaria pinnatifida (Wakame)</i>	China I	30,0±2,0	166±11	6374±751	0,212±0,014	0,637±0,041	248±14	38±5
	China II	40,2±4,9	382±18	13018±777	0,189±0,006	0,855±0,066	256±24	73±3
	China III	38,4±1,8	115±2	9448±315	0,178±0,026	0,823±0,036	198±9	76±4
	Brasil	169±25	6,6±0,2	808±27	0,082±0,005	0,86±0,11	157±7	4,4±0,1
<i>Agar</i>	Brasil	190±5	10±1	837±23	0,066±0,001	0,90±0,26	106±10	4,2±0,4
	Brasil	157±9	7,2±0,1	2241±127	0,343±0,011	0,54±0,10	42±3	2,9±0,1
	China	211±15	6,71±0,15	938±62	0,076±0,001	0,45±0,01	18±2	2,1±0,2
<i>Carragenana</i>		921±116	145±16	28233±795	1,07±0,11	2,93±0,17	134±4	8,2±0,7

2.2 Análise de Ativação com Nêutrons (INAA)

As amostras de algas e seus derivados, materiais de referência certificados e os padrões pipetados foram irradiados por 8 horas em fluxos da ordem de 4,5 a $5,0 \times 10^{12}$ n cm⁻² s⁻¹ no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Após tempos de decaimento que variaram de 5 a 15 dias foram identificados os seguintes radioisótopos: ⁷⁶As, ⁸²Br, ⁴⁶Ca, ⁶⁰Co, ⁵¹Cr, ⁵⁹Fe, ⁶⁵Zn.

As medições de raios gama foram realizadas usando um detector GC2018 Canberra HPG acoplado a um analisador multicanal Canberra DSA-1000. Os espectros de raios gama foram coletados e processados usando um software de espectroscopia Canberra Genie 2000 versão 3.1. Os cálculos das concentrações conteúdo dos elementos foram realizados em uma planilha do Microsoft Excel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Validação do Método Analítico

A validação do método aplicado foi verificada por meio de análise de materiais de referência certificados, sendo eles Mixed Polish Herb (MPH-2 do Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT) e o material de referência IAEA-413 Algae). Os resultados mostraram erros relativos menores que 13% e desvios padrão relativos abaixo de 10%, como mostra as Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Espécies de algas e derivados, países de origem e quantidades adquiridas

Algas marinhas e Derivados	Origem	Número de amostras
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	China	1
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	Coreia	2
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	Japão	2
<i>Porphyra umbilicalis</i> (Nori)	EUA	1
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	Japão	2
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	China	2
<i>Hijikia fusiforme</i> (Hijiki)	Coreia	1
<i>Undaria pinnatifida</i> (Wakame)	China	3
<i>Undaria pinnatifida</i> (Wakame)	Coreia	2
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	Coreia	1
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	Japão	2
<i>Laminaria sp</i> (Kombu)	China	2
Ágar	Brasil	3
Alginato de Sódio	China	1
Carragenana		1

Tabela 3 – Resultados obtidos para o material de referência Mixed Polished Herbs (MPH-2) por INAA

ELEMENTO	Média ± DP _a	DEP REL%	ER %	VALOR CERTIFICADO
As µg/kg	215 ± 26	12	13	191 ± 23
Br mg/kg	7,71 ± 0,84	11	0,03	7,71 ± 0,61
Ca mg/kg	12122 ± 1101	9,1	12	10800 ± 700
Co mg/kg	233 ± 14	6,0	11	210 ± 25
Cr mg/kg	1,79 ± 0,27	15	6,0	1,69 ± 0,13
Fe mg/kg	504 ± 52	10	-	432b
Zn mg/kg	35 ± 3	8,6	4,5	33,5 ± 2,1

a: média e desvio padrão de 5 determinações; b: valor informativo

3.2 Resultados dos Elementos Essenciais e Tóxicos nas Amostras de Algas Marinhas e Seus Derivados

Vinte e uma amostras de quatro espécies diferentes de algas comestíveis e três amostras de derivados de algas marinhas comestíveis foram analisadas por INAA de longa duração. Na Tabela 4 são apresentados os resultados médios para os elementos essenciais nas algas, obtidas após determinações em triplicatas. Todos os resultados apresentados estão relacionados ao peso seco das amostras.

Tabela 4 – Resultados obtidos para o material de referência IAEA- 413 Algae

ELEMENTOS	VALOR OBTIDO Ma ± DP (mg/kg)	DEP REL %	ER%	VALOR CERTIFICADO (mg/kg)
As	113,7 ± 8,1	7,1	10	127 ± 6,6
Br	1,89 ± 0,16	8,6	-	-
Ca	3162 ± 240	7,5	0,6	3143 ± 112
Co	4,06 ± 0,17	4,1	4,3	4,24 ± 0,25
Cr	333 ± 22	6,6	12	377 ± 14
Fe	1305 ± 47	3,6	4,8	1370 ± 39
Zn	161,5 ± 9,6	5,9	4,4	169 ± 3,3

a: média e desvio padrão de 5 determinações

Foi possível observar a grande variabilidade entre as espécies de algas marinhas em relação ao seu conteúdo. *Porphyra umbilicalis* apresentou baixas concentrações de As e Ca em relação às espécies *Hijikia fusiforme* e *Laminaria sp.*

No entanto, a espécie *Porphyra umbilicalis* apresentou níveis maiores de Co em relação às outras espécies analisadas. *Hijikia fusiforme* apresentou as maiores concentrações para todos os outros elementos, porém nos chama a atenção os altos teores de As, que é considerado tóxico. Foi possível verificar também, dentro dessa mesma espécie, que o fator origem não interfere, pois apresentam níveis semelhantes dos elementos As e Ca.

As algas comestíveis, apesar de apresentarem elevadas concentrações de alguns elementos essenciais, não representam uma boa fonte desses elementos uma vez que o consumo de algas é muito baixo pela população brasileira. O elemento tóxico As não representa risco à saúde, pois o valor de ingestão dietética tolerável para As foi estabelecida como sendo de 2 a 7 µg/kg de peso corpóreo/dia a partir de um consumo diário de 3,3g. Considerando um adulto de 70 kg, o valor limite corresponde à ingestão tolerável de 140 a 490 µg/dia, valor muito superior aos obtidos para o consumo de algas.

4. CONCLUSÃO

A INAA provou ser útil para determinação dos elementos essenciais e tóxico nas algas. As espécies analisadas mostraram-se seguras em relação ao As devido ao baixo consumo de algas pela população ocidental. Para os elementos essenciais Ca, Fe, Cr e Zn, as algas podem ser consideradas uma boa fonte desses elementos, porém o consumo deve ser maior, para assim alcançar os níveis recomendados pela legislação para esses elementos. Foi possível concluir que as concentrações dos elementos podem variar entre espécies e dentro de uma mesma espécie, dentro do mesmo local de origem, pois as algas são bem sensíveis às mudanças do ambiente o que pode interferir na absorção dos elementos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Energia e Pesquisa Nuclear (IPEN / CNEN) e ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

1. JACOB, M.; BRITO, N. Suplementação de iodo na gravidez: qual a importância? *Rev. Port. saúde pública*, v. 3, n.1, p. 107-119, 2015.
2. RUPÉREZ, P. Mineral content of edible marine seaweeds. *Food Chem.*, v. 79, n.1, p. 23-26, 2002.

3. COFRADES, S. *et al.* Nutritional and antioxidant properties of different brown and red Spanish edible seaweeds. *Food Sci. Technol. Int.*, v. 16, n. 5, p. 361-370, 2010.
4. BOCANEGRA, A.; NIETO, A.; BLAS, B.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J. Diets containing a high percentage of Nori or Kombu algae are well-accepted and efficiently utilised by growing rats but induce different degrees of histological changes in the liver and bowel. *Food Chem. Toxicol.*, v. 41, n. 11, p. 1473-1480, 2003.
5. DAWCZYNSKI, C.; SCHÄFER, U.; LEITERER, M.; JAHREIS, G. Nutritional and toxicological importance of macro, trace, and ultra-trace elements in algae food products. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, n. 25, p. 1047010475, 2007.
6. RÓDENAS DE LA ROCHA, S.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; GÓMEZ-JUARISTI, M.; MARÍN, M. T. L. Trace elements determination in edible seaweeds by an optimized and validated ICP- MS method. *J. Food Compos. Anal.*, v. 22, n. 4, p. 330-336, 2009.
7. BESADA, V.; ANDRADE, J. M.; SCHULTZE, F.; GONZÁLEZ, J. J. Heavy metals in edible seaweeds commercialised for human consumption. *J. Mar. Syst.*, v. 75, n. 1-2, p. 305-313, 2009.
8. VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. D. C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, p. 139-145, 2004.
9. MARINHO-SORIANO, E.; MOREIRA, W. S. C.; Carneiro, M. A. A. Some aspects of the growth of *Gracilaria birdiae* (*Gracilariales*, *Rhodophyta*) in an estuary in northeast Brazil. *Aquac. Int.*, v. 14, p. 327-336, 2006.
10. MOTA, N. S.; VILAS, T.; FIGUEIREDO, B.; APARECIDA, B.; MACHADO, S. Macroalgas marinhas comestíveis: tendências tecnológicas. *Cad. Prospecção*, v. 7, n. 2, p. 118-129, 2014.

APLICAÇÕES NA ÁREA DA SAÚDE E MEIO AMBIENTE DESENVOLVIDAS NO LEER

*Cibele B. Zamboni¹, Sabrina Metairon¹, Dalton
N. S. Giovanni¹, Jose A. G. de Medeiros²*

¹Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo – SP
czamboni@ipen.br

²Universidade Cidade de São Paulo – UNICID
Rua Cesário Galeno, 448/475
03071-000 São Paulo – SP

RESUMO

O Laboratório de Espectroscopia e Espectrometria das Radiações (LEER) realiza pesquisas em Física Aplicada na área da saúde, nutrição, meio ambiente e correlatas utilizando técnicas nucleares e atômicas. As investigações são realizadas utilizando as técnicas de Espectroscopia e Espectrometria de raios gama, Ativação Neutrônica e Fluorescência de Raios-X. O LEER atua também na área de Ensino

em Física, na implementação de métodos didáticos e na divulgação científica da física das radiações. Estas atividades envolvem estudantes de todos os níveis, de Iniciação Científica ao Doutorado, bem como Pós – doutorando e Cooperações de âmbito Nacional e Internacional com Instituições de referência (IF-USP, IBu, Unisa, UFF, Unifesp, HU-USP, Unicid, Unicamp, UNSL/San Luis-Argentina e Udelar/Montevideo-Uruguay). O programa de atividades estabelecido no LEER caracteriza-se pela interação entre as diferentes áreas da ciência que atuam no âmbito da saúde e meio ambiente, incluindo: Elaboração de propostas tecnológicas para a melhoria da qualidade vida de populações carentes e desprovidas de atendimento médico; Caracterização multielementar de novos medicamentos, vacinas e soros (antivenenos); Elaboração de propostas que possam suprimir/minimizar ou agregar melhorias no uso de modelos animais; Estudo das alterações ecológicas e os processos ambientalmente danosos relacionando-os ao ecossistema que incorporem as dimensões físicas, químicas e toxicológicas. Esses temas compõem monografias, dissertações e teses contribuindo para formação recursos.

1. INTRODUÇÃO

O Laboratório de Espectroscopia e Espectrometria das Radiações (LEER), desde sua implantação em 2005, atua na área da saúde pública em várias vertentes. Essas pesquisas envolvem o uso de técnicas analíticas para o desenvolvimento de procedimentos alternativos que auxiliam a caracterização de patologias diversas e monitoramento de tratamentos. Várias disfunções podem ser monitoradas por meio da avaliação da variação da concentração específica de íons em fluidos corporais. O *know-how* desenvolvido, visando ao emprego de nêutrons para realização desses exames clínicos (dosagem de íons), permite seu uso em diversas áreas, como: Anatomia Patológica, Patologia Clínica e Hematologia atuando como ferramenta para pré-diagnóstico.

Nos últimos anos, a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons (AAN) tem sido empregada no LEER na realização de análises bioquímicas, em humanos e animais de experimentação, com um diferencial importante: o uso de sangue total. Em decorrência, este procedimento clínico alternativo agrega simplificações e vantagens, comparativamente aos procedimentos usuais (elaborados com soro [1]), a saber:

- utilização de sangue total (clínica convencional utiliza, principalmente, soro e plasma) o que dispensa o uso de anticoagulantes excluindo, portanto, a

- necessidade de separação soro – sangue o que reduz significativamente a quantidade de sangue a ser coletada (gotas);
- facilidades na realização dos testes bioquímicos quando a quantidade de amostras é escassa;
 - determinação simultânea da concentração de vários íons de relevância clínica e nutricional, o que não é possível pelos procedimentos clínicos convencionais (requerem no mínimo 0,1 ml soro ou plasma por análise de íon);
 - viabilidade de seu emprego em análises de demais fluidos corpóreos (soro, urina e saliva);
 - precisão analítica para análise quantitativa de amostras e facilidade de manejo;
 - procedimento não destrutivo: a amostra pode ser reavaliada sempre que requerido;
 - armazenamento sem a necessidade de refrigeração;
 - redução do rejeito hospitalar, pois elimina-se uso de vidraria, reagentes e anticoagulante, o que também minimiza os interferentes pré-analíticos (transporte, centrifugação, armazenamento).

Fazendo uso desta alternativa, o LEER atua, prioritariamente, em duas temáticas: prática clínica para uso em medicina de pré-diagnóstico e na medicina veterinária na realização de testes *in vivo* de modelo animal.

1.1 Prática Clínica

A utilização da técnica de AAN na análise de fluidos corpóreos auxilia pesquisas na área da saúde, tanto no entendimento como no diagnóstico de patologias diversas, além de beneficiar áreas correlatas como: clínica pediátrica, medicina esportiva e odontológica, nutrição, imunologia, genética, dentre outras. São vários os resultados já obtidos; uma síntese é apresentada a seguir.

Uso na medicina laboratorial com o objetivo de propor maior eficiência e rapidez no pre-diagnóstico de disfunções de alta prevalência na população brasileira, caso da anemia ferropriva e hemocromatose, com foco na dosagem de ferro em sangue total [2].

Uso na clínica pediátrica para agregar benefícios à prática clínica realizada em crianças, principalmente as prematuras e recém-nascidos. A dimensão deste problema na clínica pediátrica pode ser avaliada quando se considera que um recém-nascido de 3 kg tem entre 280 ml a 300 ml de sangue, enquanto um

premature de ~1kg tem da ordem de 180 a 200 ml de sangue. Em decorrência, as coletas de sangue para exames laboratoriais e funcionais na prática pediátrica são as principais causas das transfusões em crianças prematuras pois, dependendo da disfunção ou tratamento a criança pode necessitar de duas a três coletas por dia (~9,2% dos nascimentos no Brasil são prematuros). Portanto, o estabelecimento de métodos alternativos, como o emprego da técnica de AAN, focando principalmente o uso de pequena quantidade de sangue, contribui com ações para humanizar o atendimento de saúde dos neonatos garantindo precisão diagnóstica com o mínimo sofrimento e exposição a riscos [3].

Uso na medicina esportiva com foco na avaliação de atletas submetidos à atividade física intensa e/ou de longa duração, dada a necessidade desses exames clínicos serem realizados com frequência semanal e, por vezes, durante o a realização do treino diário. Essas análises sanguíneas podem ser utilizadas como avaliação complementar do status clínico de atletas bem como para a proposição de novos protocolos de avaliação, ainda não descritos na literatura [4-7].

Uso em pacientes com disfunção renal. Esta alternativa atende também a avaliação clínica de pacientes que necessitam de tratamento dialítico. De acordo com o último Censo Brasileiro de Nefrologia, mais de 120 mil pacientes estão em diálise no país. Atualmente, mais de 750 unidades atendem pacientes com problemas renais, o que requer vários exames bioquímicos em soro (antes e após a diálise) ou seja, coletas sucessivas de sangue, principalmente para pacientes que realizam diálises várias vezes por semana. As análises em sangue total realizadas pelo procedimento de AAN podem minimizar a quantidade de material biológico coletado bem como simplificar os procedimentos laboratoriais [8].

Uso na odontologia com foco na saúde bucal. Nos últimos anos, o uso da saliva como um fluido de diagnóstico tem aumentado. A principal vantagem para utilização de saliva em diagnósticos específicos é o acesso fácil e a simplicidade na coleta (não-invasivo). As análises em saliva utilizando a técnica de AAN disponibilizam indicadores de normalidade para população para que se possa estimular, a curto/médio prazo, seu uso em avaliação de disfunções diversas de alta prevalência, caso da disfunção periodontal e halitose [9-11].

1.2 Medicina Veterinária

Em 2012 com a criação da Rede Nacional de Métodos Alternativos (RENAMA), pelo governo federal, com foco em apoiar estudos realizados com métodos alternativos que possam suprimir ou minimizar o uso de modelos animais, bem como oferecer alternativas que possam agregar melhorias em seu uso, que atendam as

demandas das boas práticas de laboratório (BPL), a técnica de AAN tem sido empregada para a realização de teste pré-clínicos de novos medicamentos, vacinas e outros insumos médicos, que envolvem testes *in vivo*, em modelo animal de pequeno porte.

Nos últimos anos, o LEER tem investido na implantação e padronização de protocolos e procedimentos para testes pré-clínicos *in-vivo* de modelos animal de experimentação de pequeno porte, em fluidos corpóreos (sangue total, soro e urina) para estimativa de íons de relevância clínica utilizando metodologia nuclear de AAN, agregando facilidades a essas análises laboratoriais. Essas medidas são realizadas em parceria com a Universidade Santo Amaro (Unisa/SP), Instituto Butantan (IBu/SP), Unifesp e o Centro do Genoma Humano (USP/SP). Um exemplo bastante produtivo é identificado na parceria com o IBu, cujo o objetivo é a adoção de ensaios *in-vivo* pelos métodos alternativos desenvolvidos no LEER, e aplicados com sucesso no desenvolvimento de soros e vacinas bem como na etapa de controle de qualidade desses insumos. Com a aplicação da técnica AAN elimina-se a etapa de sacrifício (caso dos camundongos e ratos) devido à pouca disponibilidade sanguínea (~1,0 a 2,0 ml e ~ 5,4 a 6,0 ml, respectivamente). Este procedimento contribui também na caracterização de materiais biológicos raros e de difícil obtenção, como o caso da produção de antivenenos de animais peçonhentos como lagartas, cobras e carrapatos [12-18]. Em complemento, este procedimento alternativo é empregado para investigar outras amostras biológicas que fornecem dados em áreas correlatas, como: Toxicologia, Imunologia, Genética, dentre outras.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A coleta de sangue (50µl), pode ser feita por punção digital e ou venosa, o que elimina o procedimento de separação do soro – plasma bem como o uso de anticoagulante e reagentes. O procedimento para o preparo da amostra reduz-se a depositar o sangue em papel de filtro (Whatman – nº 41) imediatamente após a coleta. Para os exames laboratoriais na clínica pediátrica, a coleta de sangue é feita por punção digital (pelo teste do pezinho em recém- nascidos, utilizando a quarta gota).

No caso do preparo da amostra de soro, o sangue é coletado por punção venosa (~1 ml) em tubo seco e centrifugado para separação do soro (sem a adição de anticoagulantes ou reagentes) e preparo da amostra segue o mesmo procedimento descrito para o sangue total.

No caso de preparo de amostras de saliva, o doador realiza uma prévia lavagem com água destilada. A coleta (~1 ml) é espontânea e sem estimulação, diretamente em recipientes de plástico esterilizados e seu preparo segue o mesmo procedimento descrito para o sangue/soro.

Desta forma, a amostra biológica (sangue total/soro/saliva) não necessita de armazenamento especial, nem refrigeração podendo ser guardada por longos períodos (anos), pois só depende da durabilidade do papel.

Para os testes *in vivo*, em função do modelo animal, tem-se o ponto de coleta de sangue diferenciado (via ocular, por punção via jugular etc.) e posterior depósito em papel de filtro.

Essas análises são realizadas utilizando o método instrumental de ativação, no qual a amostra e padrão (material de referência certificado) são irradiados simultaneamente, garantindo as mesmas condições. As amostras são irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN e a avaliação dos resultados é realizada pela análise de padrões certificados bem como pela análise comparativa dos resultados obtidos pela técnica de AAN com outro método analítico, a técnica de Fluorescência de Raios-X.

A instrumentação nuclear utilizada na aquisição dos espectros em energia da radiação- γ constitui-se de um espectrômetro- γ com detector semicondutor de Germânio hiper-puro de 198cm³ associado a um multicanal ADCAM (ORTEC-918-A), controlado por um microcomputador. As medidas de raios-X são realizadas utilizando o espectrômetro X-123 SDD (Amptek®), com alvos de Ag e Au, e detector semicondutor de Silício do tipo “Silicon Drift” (25 mm² x 500 μ m) com janela de Be (0,5 mil). A análise dos espectros de radiação gama e raios-X é realizada utilizando os programas fornecidos pelos fabricantes, bem como softwares desenvolvidos pelo LEER.

Estas investigações resultaram em diversos produtos tecnológicos aplicáveis a área de saúde e correlatas:

1. desenvolvimento de Processo em Prática Clínica para execução de análises bioquímicas em amostras de sangue total, soro e saliva;
2. elaboração de novos Protocolos Clínicos e Nutricionais em Medicina Esportiva;
3. processo alternativo para testes pré-clínicos (*in vivo*) de insumos médicos.

Estudos das alterações ecológicas e os processos ambientalmente danosos relacionando ao ecossistema, são também investigados pela técnica AAN.

Essas investigações incluem medidas de amostras solos, sedimentos e agentes transmissores de doenças (como algas e insetos) incorporando as dimensões físicas, químicas e toxicológicas [19-21].

3. CONCLUSÕES

Análises multielementares, que podem ser realizadas fazendo uso da técnica Análise por Ativação com Nêutrons, são de grande eficiência em investigações de sistemas biológicos devido sua simplicidade e precisão, uma vez que fornecem uma avaliação entre as interações metabólicas existentes entre os macro e microelementos no organismo. No âmbito da contribuição das análises ambientais fornecem dados que podem ser gerar conhecimento científico de processos e mecanismos que possibilitem dimensionar efeitos interferentes/poluentes auxiliando a promoção de programas de conservação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento, Fapesp, CNPq e Capes pelo apoio financeiro, as equipes na área da saúde (bancos de sangue, hospitais e bio-térios) que auxiliam na coleta das amostras biológicas, bem como aos voluntários/doadores de amostras biológicas (doadores de sangue, atletas e pacientes).

REFERÊNCIAS

1. HENRY, J. B. *Diagnósticos clínicos e conduta terapêutica por exames laboratoriais*. Barueri: Manole, 2012.
2. ZAMBONI, C. B.; AZEVEDO, M. R.; METAIRON, S. Raios-X para dosagem de ferro em sangue. Riga, Letônia: Novas Edições Acadêmicas, Brasil, 2018. 60 p. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/29440>.
3. ZAMBONI, C. B. *et al.* Detection of ions by XRF for use in the neonatal clinic. In: XLI BRAZILIAN MEETING ON NUCLEAR PHYSICS, 2-6 set. 2018, Maresias – São Sebastião. *Abstract* [...]. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2018. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/30115>.
4. ZAMBONI, C. B. *et al.* Blood elements concentration in cyclists investigated by instrumental neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 309, p. 45-51, 2016.
5. KOVACS, L. *et al.* Sulfur status in long distance runners. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 630, p. 012009, 2015.
6. ZAMBONI, C. B. *et al.* Determination of Fe in blood using portable X-ray fluorescence spectrometry: an alternative for sports medicine. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 306, p. 1-3, 2015.
7. KOVACS, L. *et al.* Concentration of Ca in blood of amateur runners using NAA. In: XXXV BRAZILIAN WORKSHOP ON NUCLEAR PHYSICS, 2-6 set. 2012, Maresias–São Sebastião–

- SP. *Proceedings* [...]. São Paulo, 2013. v. 1529, p. 76-78. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4804088>.
8. METAIRON, S. *et al.* Analysis of elements in human blood of patients with chronic kidney disease using neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 282, p. 81-84, 2009.
9. MEDEIROS, J. A. G. *et al.* Investigation of Fe and Ca in non-stimulated human saliva using NAA. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 630, p. 012006, p. 2015.
10. LEWGOY, H. R. *et al.* Quantitative study of non-stimulated human whole saliva using NAA. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 296, p. 573-577, 2012.
11. ZAMBONI, C. B. *et al.* Investigation of saliva of patients with periodontal disease using NAA. In: XXXV BRAZILIAN WORKSHOP ON NUCLEAR PHYSICS, 2-6 set. 2012, Maresias-São Sebastião-SP. *Proceedings* [...]. São Paulo, 2013. v. 1529, p. 70- 72. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4804086>.
12. METAIRON, S. *et al.* Evaluation of ions and metals in the blood of GRMD dogs submitted to hASCs therapy by NAA and XRF techniques. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 143, p. 107-112, 2019.
13. REDÍGOLO, M. M. *et al.* Comparative study of inorganic elements determined in whole blood from Dmdmdx/J mice strain by EDXRF and NAA analytical techniques. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 110, p. 189-192, 2016.
14. BAHOVRSCHI, V. *et al.* Differences in iron concentration in whole blood of animal models using NAA. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 630, p. 012004, 2015.
15. METAIRON, S. *et al.* Elemental analysis of biological tissues of animal models in muscular dystrophies investigation. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 291, p. 373-378, 2012.
16. OLIVEIRA, D. G. L. *et al.* Analysis of saliva from *Amblyomma cajennense* (Acari: Ixodidae) species from Brazil by NAA. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 291, p. 385-388, 2012.
17. ZAMBONI, C. B. *et al.* Multielemental analyses of *Lonomia blique* (Lepidoptera, Saturniidae) caterpillar using EDXRF and INAA techniques. *X-Ray Spectrom.*, v. 1, p. 1- 11, 2019.
18. METAIRON, S. *et al.* Inorganic elements in blood of mice immunized with snake venom using NAA and XRF techniques. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 309, p. 59-64, 2016.
19. CID, A. S. *et al.* Temporal evolution of $^{137}\text{Cs}^+$, K^+ and Na^+ in fruits of South American tropical species. *Sci. Total Environ.*, v. 444, p.115-112, 2013.
20. VELASCO, H. *et al.* Variability of ^{137}Cs and ^{40}K soil-to-fruit transfer factor in tropical lemon trees during the fruit development period. *J. Environ. Radioact.*, v. 104, p. 64-70, 2012.
21. ZAMBONI, C. B.; SILVEIRA, M. G.; MEDINA, N. H. Soil analysis using the semi-parametric NAA technique. *AIP*, v. 947, p. 493-494, 2007.

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL APLICADA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM PEIXES DO GÊNERO *ASTYANAX*, CONSUMIDOS POR PESCADORES ARTESANAIS DO DISTRITO DE RIACHO GRANDE, SÃO BERNARDO DO CAMPO – SP

Daniele P. Reis, Edson G. Moreira

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
daniele.quimio@gmail.com

RESUMO

Elementos tóxicos em contato com o organismo humano provocam inúmeros problemas de saúde e esta contaminação pode ocorrer inclusive por meio dos

alimentos, como a ingestão de peixes contaminados com altas concentrações de As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, K, Na, Se e Zn, entre outros elementos. Porém, muitos pescadores e familiares, por desconhecerem os riscos à saúde associado ao consumo de pescado de água contaminada, acabam se expondo a diferentes elementos tóxicos devido à dieta baseada em peixe como principal nutriente proteico. Diante da possível exposição dos pescadores do Riacho Grande – Represa Billings (Distrito de São Bernardo do Campo/SP) a elementos tóxicos, neste estudo foi realizada a quantificação de elementos tóxicos em amostras de peixes do gênero *Astyanax* (conhecido como lambari) coletados da Represa Billings. O peixe lambari teve maior relevância neste estudo, pois é consumido na forma de petisco, na qual o sujeito se alimenta de todo o organismo do peixe, tendo maior risco de contato direto com elementos tóxicos por meio da ingestão. Para análise foi utilizado à aplicação da Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). Este estudo é importante para obter visão espaço-temporal atualizada da contaminação por diversos elementos de interesse na região, como o As, Fe, Zn, entre outros e contribuir para a garantia da segurança alimentar no âmbito sanitário, no que diz respeito aos contaminantes inorgânicos referidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa).

1. INTRODUÇÃO

O reator IEA-R1 localizado em São Paulo, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (IPEN – CNEN/ SP) é um reator de pesquisa do tipo piscina aberta, que foi projetado e construído pela empresa norte-americana “Babcock & Wilcox”, pelo programa átomos pela paz. O IEA-R1 é utilizado para produção de radioisótopos, para o uso em medicina nuclear –como o Samário-153, utilizado como paliativo de dor em metástase óssea, Iodo-131 utilizado na terapia de câncer de tireoide e irídio-192 utilizado em técnicas de braquiterapia, também é utilizado em pesquisas em física nuclear, serviços em neutrografia e para irradiação de amostras e realização de análises multielementares.

Neste trabalho, O IEA-R1 foi imprescindível para a irradiação de amostras biológicas e realização de análises multielementares aplicando a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). A INAA consiste em submeter a amostra a um fluxo de nêutrons, que através de diversas reações nucleares, formam-se isótopos radioativos, que então, podem ser medidos a partir das radiações emitidas. Os resultados da medição permitem a análise elementar qualitativa quantitativa e da amostra.

Neste estudo a amostra submetida ao reator foi uma amostra biológica e sólida, obtida a partir da coleta de espécies do gênero *Astyanax* – conhecido como lambari –, na Represa Billings, na região do Riacho Grande, São Bernardo do Campo/SP. Na INAA há tratamento mínimo da amostra e após a irradiação, há a possibilidade de determinação simultânea de muitos radionuclídeos. Os elementos determinados foram As, Na, K, Br, Co, Cr, Se, Cs, Sc, Rb, Fe e Zn.

1.1 A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) utilizando o reator IEA-R1

A Análise por Ativação Neutrônica Instrumental é utilizada para determinar a medida da radioatividade de diversos elementos. Esta tem sido largamente utilizada, pois apresenta muitas vantagens em relação aos outros métodos analíticos e tem grande aplicabilidade, como exemplos, no uso na análise de cabelos, unhas, sangue, urina, tecidos de órgãos [1].

A INAA é uma técnica que fornece uma análise multielementar simultânea e não destrutiva, sendo um método vantajoso e um dos mais importantes dentre as técnicas de análise qualitativa e quantitativa de elementos traço, pois obtém altos níveis de precisão comparada a outras técnicas analíticas. O método pode ser comparativo ou absoluto. A medição pelo método absoluto utiliza alguns fatores nucleares, como fluxo de nêutrons, abundância isotópica do núcleo alvo, entre outros [2]. Já no método comparativo, a amostra é irradiada junto com uma quantidade conhecida do elemento que se quer determinar, no mesmo tempo e fluxo de nêutrons. Após a irradiação, tanto o padrão, quanto a amostra são medidos usando o mesmo sistema para espectrometria gama, permitindo que a concentração desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa de ambos [3,4]. Neste estudo foi utilizado o método comparativo.

Para a irradiação e medição da radioatividade de elementos de interesse: As, Na, K, Br, Co, Cr, Se, Cs, Sc, Rb, Fe e Zn por INAA. Foram pesados aproximadamente 200 mg das amostras liofilizadas em balança analítica (Shimadzu AEM-5200) em invólucro de polietileno previamente descontaminado de 1,8 x 1,8 cm (24 h em HNO₃ Merck a 10% v/v) e selado (Selapack). Um procedimento semelhante foi realizado para dois materiais de referência certificados (MRC) IPEN TP-1 – tecido de peixe [5] e NIST SRM 1566b – *Oyster Tissue* [6]. As soluções padrão elementares (Spex CertiPrep) foram pipetadas em tiras de papéis de filtro (Whatman 40) usando pipetas Eppendorf com volumes previamente verificados.

Para alguns elementos, foi necessário diluir as soluções padrão em um balão volumétrico de 10 ml antes de pipetá-las.

As tiras de papel foram secas à temperatura ambiente, depois foram dobradas e colocadas em sacos de polietileno do mesmo tamanho de amostra. Cada lote de irradiação consistia em uma amostra ou MRC e padrões elementares. Eles foram irradiados no reator nuclear IEA-R1 (IPEN – CNEN/SP) na estação pneumática por 20 s sob fluxo térmico de nêutrons de aproximadamente $1,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após a irradiação, os elementos foram determinados por espectrometria gama de radionuclídeos desses elementos, realizada em um detector CANBERRA HPGe (modelo GC2018) acoplado ao analisador espectral digital CANBERRA DSA 1000. Informações adicionais sobre os padrões pipetados e radionuclídeos usados para as determinações de elementos são mostradas na Tabela 1.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para validação dos resultados obtidos experimentalmente pelo método comparativo da INAA, foram utilizados materiais de referência certificados NIST SRM 1556b *Oyster Tissue* e IPEN TP1 – tecido de peixe. Foi realizado o cálculo do índice- z para verificar se os resultados de análise estavam dentro do intervalo de confiança esperado. Foram considerados aprovados os valores de ambos os MRC, visto que os critérios para os valores de aprovação são $|z| < 3$, e todos os resultados estiveram dentro deste intervalo, o que significa que os resultados para os MRC ficou no intervalo de confiança de aproximadamente 99% do valor certificado [7], conforme tabela a seguir.

Tabela 1 – Parâmetros de radionuclídeos e padrões pipetados usados na INAA

Elemento	Radionuclídeo	Energia, keV	Meia-vida	Massa do elemento em padrão pipetado, μg^a
As	^{76}As	559,1	26,32 h	$2,453 \pm 0,076$
Br	^{82}Br	776,52	17,68 min	$1,219 \pm 0,038$
Co	^{60}Co	1773,24	5,27 y	$2,454 \pm 0,035$
Cr	^{51}Cr	320,08	27,7 d	$2,392 \pm 0,046$
Cs	^{134}Cs	795,85	2,06 y	$0,1226 \pm 0,0016$
Fe	^{59}Fe	1099,25	44,5 d	$499,4 \pm 2,0$
K	^{42}K	1524,58	12,36 h	$1497,4 \pm 5,0$
Na	^{24}Na	1368,6	14,96 h	$498 \pm 2,0$
Rb	^{86}Rb	1076,60	18,66 d	$9,71 \pm 0,34$
Sc	^{46}Sc	889,28	83,81 d	$0,245 \pm 0,0016$
Se	^{75}Se	264,66	119,77 d	$2,453 \pm 0,038$
Zn	^{65}Zn	1115,55	243,9 d	$24,52 \pm 0,31$

^aIncerteza expandida, $k = 2$

A média dos resultados obtidos para cada elemento nas amostras de peixe da Represa Billings estão listados na Tabela 3. Os resultados estão separados em valores médios obtidos nos tecidos individuais e valores obtidos nas mistura das vísceras (pool), isto é, órgãos internos, visto que o material foi analisado separadamente.

Resultados semelhantes foram obtidos para o elemento zinco em uma pesquisa na região do Riacho Grande, Represa Billings, uma vez que o zinco foi o elemento com maior concentração para o *Astyanax spp* [8]. Neste estudo e no estudo de [9], também é verificado que o valor do cromo apresenta amostras com valores abaixo do LQ ($1,0 \mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$). Os demais elementos (As, Br, Cs, Co, Fe, K, Na, Sc, Se e Rb) não foram analisados no estudo citado.

Tabela 2 – Frações de massa obtidas pelo INAA comparativo (valores médios e incertezas expandidas, $k = 2$, peso seco) e os valores certificados dos materiais de referência

CRM				
Elemento	<i>Oyster tissue 1556b NIST SRM</i>		<i>Micropogonias furnieri TP-1 IPEN</i>	
	Valor obtido	z-score	Valor obtido	z-score
	(valor do certificado)		(valor do certificado)	
As (mg/kg^{-1})	não obtido experimentalmente	-	$7,135 \pm 0,247$	1,71
	$(7,6 \pm 0,65)$		$(5,9 \pm 0,27)$	
Co (mg/kg^{-1})	$3,43 \pm 0,050$	-0,41	$0,168 \pm 0,019$	-
	$(0,371 \pm 0,009)$		(N.D)	
Fe (mg/kg^{-1})	$222.750 \pm 51,97$	1,15	$16,00 \pm 2,263$	1,67
	$(205,8 \pm 6,8)$		$(13,55 \pm 1,05)$	
K (g/kg^{-1})	$6,37 \pm 1,59$	-0,55	$11,64 \pm 1,68$	-1,896
	$(6,520 \pm 0,090)$		$(12,55 \pm 0,49)$	
Na (g/kg^{-1})	$2,986 \pm 0,150$	-1,99	$4,725 \pm 0,247$	-0,23
	$(0,330 \pm 0,0053)$		$(4,775 \pm 0,145)$	
Rb (mg/kg^{-1})	$2,680 \pm 0,057$	0,09	$2,595 \pm 0,686$	-
	$(3,262 \pm 0,145)$		(N.D)	
Se (mg/kg^{-1})	$1,815 \pm 0,120$	-0,83	$2,650 \pm 0,311$	-0,75
	$(2,06 \pm 0,15)$		$(2,95 \pm 0,14)$	
Zn (mg/kg^{-1})	$1530.40 \pm 378,86$	1,39	$20,050 \pm 2,192$	1,95
	(1424 ± 46)		$(16,65 \pm 0,50)$	

Na análise, verificou-se que as concentrações de zinco eram maiores nas vísceras do que no músculo do peixe *Astyanax spp*, resultado semelhante também foi obtido por um trabalho realizado na represa Billings [9]. Os demais elementos (As, Br, Cs, Co, Fe, K, Na, Sc, Se e Rb) não foram analisados neste estudo.

A variação no teor de zinco foi de 101,10 a 105,10 µg/g na musculatura e 130 µg/g nas vísceras. Na legislação brasileira, a resolução 269, de 22 de setembro de 2005, recomenda pela Anvisa a ingestão diária de um adulto de 7 mg de zinco [10]. O zinco é um elemento essencial e útil no metabolismo, mas em casos de intoxicação alimentar, pode causar problemas pulmonares, febre, calafrios, gastroenterites, sonolência, náusea, desidratação e incoordenação muscular [9].

Tabela 3 – Fração de massa dos elementos em peso úmido em amostras de peixes (média ± desvio padrão, n = 3) e intervalo entre parênteses

		Espécie		
Elemento	<i>Astyanax fasciatus</i>		<i>Astyanax bimaculatus</i>	
	tecido	pool de vísceras	tecido	pool de vísceras
As, mg kg ⁻¹	*ND	0,08 ± 0,01	0,025 ± 0,03 (< LD – 0,05)	0,08 ± 0,01
Br, mg kg ⁻¹	13,5 ± 2,77 (11,00 – 17,06)	18,1 ± 0,22	11,59 ± 1,43 (10,58 – 12,61)	13,5 ± 0,17
Cs, mg kg ⁻¹	0,25 ± 0,05 (0,22 – 0,33)	0,14 ± 0,004	0,28 ± 0,04 (0,25 – 0,32)	0,123 ± 0,004
Co, mg kg ⁻¹	0,01 ± 0,0293 (0,04 – 0,02)	0,04 ± 0,003	0,04 ± 0,003 (0,036 – 0,04)	0,04 ± 0,003
Cr, mg kg ⁻¹	< LD	0,05 ± 0,02	< LD	0,03 ± 0,03
Fe, mg kg ⁻¹	34,53 ± 5,16 (30,08 – 40,10)	128,4 ± 2,6	35,15 ± 4,59 (30,10 – 40,20)	97,6 ± 2,4
K, g kg ⁻¹	10,64 ± 1,25 (8,56 – 11,38)	5,76 ± 0,33	10,92 ± 0,36 (10,66 – 11,17)	5,31 ± 0,3
Na, g kg ⁻¹	1,67 ± 0,24 (1,46 – 2,02)	1,46 ± 0,01	1,95 ± 0,17 (1,83-2,07)	1,19 ± 0,004
Sc, mg kg ⁻¹	< LD	0,01 ± 0,002	< LD	0,0051 ± 0,0001
Se, mg kg ⁻¹	1,03 ± 0,06 (0,92 – 1,05)	2,13 ± 0,05	0,8 ± 0,17 (0,68 – 0,92)	1,43 ± 0,09
Rb, mg kg ⁻¹	12,25 ± 2,9 (9,41 – 16,23)	8,1 ± 0,19	14,17 ± 0,46 (13,85 – 14,50)	7,89 ± 0,19
Zn, mg kg ⁻¹	103 ± 1,68 (101,10 – 105,10)	130 ± 1,3	62,25 ± 2,47 (60,5 – 64,0)	105,6 ± 1

*ND – não determinado experimentalmente;

< LD = valor abaixo do limite de detecção

Para ambas as espécies, *Astyanax fasciatus* e *Astyanax bimaculatus*, os valores viscerais são mais altos do que na musculatura para os elementos Br, Fe, Se e Zn, o que indica que para esses elementos a maior concentração no visceral do peixe.

A ingestão diária de ferro é de 14 mg, Para o selênio, a recomendação diária é de 34 microgramas. E a ingestão diária recomendada de cromo é de 35 microgramas [10]. Outros elementos (As, Br, Cs, Co, K, Na, Sc e Rb) não são regulamentados por esta resolução. Devido à baixa incidência de estudos sobre esses elementos na literatura no contexto deste trabalho, os dados não puderam ser comparados com outros estudos.

3. CONCLUSÃO

O reator IEA-R1 foi imprescindível para a análise multielementar dos tecidos e órgãos internos das amostras de peixe pela técnica de INAA. O procedimento para caracterização de tecidos comestíveis de peixes pelo INAA foi adequado, com índices z satisfatórios para os MRC utilizados sob a mesma condição de irradiação. Verificou-se que os elementos Br, Fe, Se e Zn apresentaram maior concentração nos órgãos internos em comparação ao tecido. A análise dessa diferença de acumulação é importante para este caso, pois o peixe lambari é digerido inteiro, sem remover as vísceras. Observou-se que a ingestão diária de cromo, ferro, selênio e zinco é recomendada, no entanto, o alto consumo pode se tornar prejudicial à saúde. Não existem estudos na literatura relacionados aos elementos Br, Cs, Co, K, Na, Sc e Rb na região de Riacho Grande. É importante analisar esses elementos para futuras correlações e comparações relacionadas à segurança alimentar. Novas análises aprofundadas serão realizadas em um futuro próximo, em outras espécies de peixe, assim como em mechas de cabelo de pescadores, para estas análises também será utilizado o reator IEA-R1, também com a aplicação da técnica de INAA.

REFERÊNCIAS

1. IAEA. *Practical aspects of operating a neutrons activation analysis laboratory*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1990. 250 p.
2. PETRONI, R. *Validação dos métodos de análise por ativação do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do IPEN-CNEN/SP visando à produção de materiais de referência certificados*. 2015. 261 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e

Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2015. DOI: 10.11606/D.85.2015.tde-18062015-143835.

3. FARIAS, L. A. *Avaliação do conteúdo de mercúrio, metilmercúrio e outros elementos de interesse em peixes e em amostras de cabelos e dietas de pré-escolares da Região Amazônica*. 2006. 233 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006. DOI: 10.11606/T.85.2006.tde-24052007-161122.

4. MARIANO, D. B. *Implementação do método k_0 -INAA no laboratório de análise por ativação com nêutrons do IPEN utilizando o programa k_0 -IAEA, aplicação à análise de amostras geológicas* 2011. 219 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/D.85.2012.tde-03042012-104529.

5. MAIHARA, V. A.; Moreira, E. G. *Report of analysis – trace elements in fish tissue*. Prepared under IAEA RLA 2/014 Project, 2006. 5 p.

6. NIST – NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. *Certificate of Analysis Standard Reference Material 1566b Oyster Tissue*. EUA: NIST, 2001. 5 p.

7. BODE, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*. 1996. 264 p. Tese (Doutorado) – Delft University of Technology, The Netherlands, 1996. Disponível em: <http://resolver.tudelft.nl/uuid:438b9110-fb94-4015-b277-1c5fba96ac71>.

8. BARROZO, F.; COUTINHO, S. N.; QUINÁGLIA, G. A. Avaliação da presença de metais em amostras de sedimentos e água do reservatório Billings. São Paulo, *Revista Acadêmica Oswaldo Cruz*, ano 4, n. 13, jan.-mar. 2017. 14 p. Disponível em: https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao_13_BARROZO_Fairah_-_COUTINHO_Suellen_Nobrega_-_QUINAGLIA_Gilson_Alves.pdf.

9. OLIVEIRA, T. A. *Metais presentes nas águas e em tecidos de peixes da represa Billings: uma avaliação temporal*. 2012. 215 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2012. DOI: 10.11606/D.85.2012.tde-08032013-134955.

10. ROCHA, A. A.; PEREIRA, D. N.; PÁDUA, H. B. Produtos de pesca e contaminantes químicos na água da Represa Billings, São Paulo (Brasil). *Rev.*

Saúde Pública, São Paulo, v. 19, n. 5, p. 401-410,1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0034-89101985000500003>.

11. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC Anvisa nº 269, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 23 set. 2005.

APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVACÃO NEUTRÔNICA (INAA) EM AMOSTRAS DE INTERESSE NUTRICIONAL E AMBIENTAL

Deborah I.T. Favaro¹, Gisiele Schenemann¹, Mauricio B. Alves¹, Josiane S. Soares¹, Sharlley A. Silva², Flavio R. Rocha¹, Larissa A. Souza¹, Robson. L. Franklin², Luciana A. Farias³, Elisabete S. Braga⁴, Silvia M. F. Cozzolino⁵, Sonia M.B. Oliveira⁶, Isabella C. Bordon⁷, Andrews K. Emerenciano⁷, Jose Roberto M.C. Silva⁷

¹ Centro do Reator de Pesquisas (IPEN – CNEN/SP)

Av. Professor Lineu Prestes 2242

05508-000 São Paulo, SP

defavaro@ipen.br

² Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb)

³ Universidade Federal de São Paulo – Departamento de Ciências Ambientais (Unifesp – Diadema)

⁴ Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP/SP)

⁵ Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental (FCF – USP/SP)

⁶ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP/SP)

⁷ Instituto de Ciências Biomédicas (ICB-USP/SP)

RESUMO

Os estudos aqui apresentados são resultados de pesquisas realizadas por alunos de graduação e pós-graduação sob a minha orientação e pesquisadores colaboradores. Inicialmente, durante a década de 1990 até meados dos anos 2000, a técnica de INAA foi aplicada na caracterização de alimentos, frutos, cabelos e dietas de crianças da região Amazônica, em parceria com o Instituto de Pesquisas da Amazônia (INPA), para o conhecimento de seus constituintes nutricionais (microconstituintes e traços) e tóxicos, principalmente o mercúrio (Hg). Sabe-se que essa região sofre impacto por contaminação de Hg, decorrente de processos naturais e antrópicos. Ainda dentro dessa linha de pesquisa, em parceria com o grupo do Laboratório de Alimentos e Nutrição Experimental da FCF-USP/SP, foram desenvolvidos estudos de caracterização de vários alimentos e dietas de diferentes grupos populacionais, não somente em relação aos constituintes nutricionais, mas também em relação ao conteúdo de metais potencialmente tóxicos (Cd, Hg e Pb). Foram determinados os microconstituintes: Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se, Zn e os elementos traço: As, Br, Co, Cr, Cs, Rb, Sb e Sc. Mais recentemente, uma linha de pesquisa com interesse ambiental foi implementada, em parceria com a Cetesb, IO-USP e IGc-USP. O objetivo desse projeto foi estudar a distribuição de metais potencialmente tóxicos e outros elementos de interesse, em amostras de sedimentos, utilizando-se a INAA. Dois projetos principais estão sendo desenvolvidos nesse tema: “Avaliação de metais tóxicos, traços e elementos de terras raras em sedimentos de reservatórios de abastecimento de água do Estado de São Paulo” e o outro, “Avaliação da extensão e histórico de poluição por metais e elementos traço em sedimentos de rios – estudo de caso, rio Tietê, ESP”. Outro estudo desenvolvido esteve relacionado à contaminação do complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananeia (ESP). Finalizando, está em desenvolvimento um projeto de pesquisa sobre a contaminação de ecossistemas marinhos costeiros por meio de programas de biomonitoramento, utilizando-se organismos marinhos, em parceria com o ICB-USP. Nesse artigo são apresentados e discutidos os resultados mais relevantes, obtidos dentro de cada linha de pesquisa, enfatizando a aplicação da técnica de INAA.

1. INTRODUÇÃO

Esse grupo de pesquisa é composto por alunos de graduação e pós-graduação sob a minha orientação e pesquisadores colaboradores, de outras instituições como a USP (ICB, IGc, IO-USP), Unifesp e Cetesb.

Inicialmente, durante a década de 1990 até os anos de 2012, a técnica de INAA foi aplicada na caracterização de alimentos e frutos convencionais e não convencionais, da região Amazônica, para o conhecimento de seus constituintes nutricionais (microconstituintes e traços) e tóxicos, principalmente o mercúrio, em parceria com o Instituto de Pesquisas da Amazônia (INPA). Dentro desse objetivo, vários estudos foram realizados e diversos artigos foram publicados em revistas nacionais e internacionais [1-7], contribuindo, de forma significativa, para a caracterização desses alimentos. Vários estudos mostram que algumas regiões da Amazônia sofrem impacto por contaminação de mercúrio (Hg), decorrente de processos naturais e antrópicos. Dentro desses escopo, vários estudos foram publicados em relação ao teor de Hg total em dietas, cabelos de crianças e peixes de diferentes locais da região Amazônica. [8-10]. Ainda dentro do aspecto de contaminação por Hg, foram analisadas amostras dos peixes mais consumidos pela população de Cananea, ESP, em parceria com o IO-USP. As amostras foram analisadas em relação ao conteúdo de Hg total e metilmercúrio, ácidos graxos e composição centesimal, sendo consideradas quatro diferentes espécies de peixes e também, amostras de cabelos de crianças dessa cidade [11-14]. Avaliou-se o conteúdo de Hg total nos cabelos com base no consumo alimentar dessas crianças.

Ainda dentro dessa linha de pesquisa, em parceria com o grupo da Prof. Dra. Sílvia M. F. Cozzolino do Laboratório de Alimentos e Nutrição Experimental da FCF-USP/SP, foram desenvolvidos estudos de caracterização de vários alimentos e dietas de diferentes grupos populacionais, não somente em relação aos constituintes nutricionais, mas também com relação ao conteúdo de metais potencialmente tóxicos (Cd, Hg e Pb). Dentro dessa linha de pesquisa os seguintes elementos foram determinados, como os microconstituintes: Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se, Zn e os elementos traço As, Br, Co, Cr, Cs, Rb, Sb e Sc. [15-24]

Paralelamente aos estudos já citados, iniciou-se uma linha de pesquisa com interesse ambiental, em parceria com a Prof. Dra. Sonia M.B. Oliveira do IGc-USP, em solos na Amazônia, com ênfase na contaminação por Hg [25-27]. A partir desse estudo, outros projetos surgiram, alguns com aplicação em estudos de geoquímica [28-30] e outros, usando os sedimentos como traçador de poluição por elementos terras raras (ETR) e padrão de distribuição desses elementos em lagos, lagoas e estuários [31-33].

Uma outra linha de pesquisa com interesse ambiental foi implementada, em parceria com a Cetesb. O objetivo desse projeto foi estudar a distribuição de metais potencialmente tóxicos e outros elementos de interesse, em amostras de sedimentos e solos. Estudos de sedimentos de estuários, lagos e rios, poluídos por

metais tóxicos, representam a compreensão dos fenômenos de transporte nesses ecossistemas complexos e possibilitam também traçar o histórico da poluição, por meio da análise de perfis sedimentares. Dois projetos estão sendo desenvolvidos nesse tema atualmente: “Avaliação de metais tóxicos, traços e elementos de terras raras em sedimentos de reservatórios de abastecimento de água do Estado de São Paulo”. Quatro reservatórios importantes, Rio Grande, Guarapiranga, Billings e Itupararanga já foram investigados, constituindo-se em dissertações de mestrado de alunos [34-38]. Os reservatórios de Graminha (Caconde), Taiacupeba (Mogi das Cruzes/Suzano), Bariri- Braço Jaú (Rio Tietê), Carlos Botelho- Lobo Broa (São Carlos) e Córrego Marinheirinho (sub-bacia Turvo-Grande) estão em estudo. O outro projeto importante é “Avaliação da extensão e histórico de poluição por metais e elementos traço em sedimentos de rios – estudo de caso, rio Tietê (RT), ESP”, que contou com financiamento Fapesp (no processo: 2014/20805-6). O rio Tietê drena uma área composta por seis sub-bacias (Alto Tietê, Sorocaba / Médio Tietê, Piracicaba-Capivari-Jundiá, Tietê/Batalha, Tietê/Jacaré e Baixo Tietê). Ao longo de sua extensão (1.100 km), suas margens abrangem 62 municípios. Esse rio apesar de toda a sua contribuição histórica, potencial hidrelétrico e importância econômica, é considerado um dos rios mais poluídos do mundo, principalmente no trecho que atravessa a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Como resultado dos problemas de poluição observados nas últimas décadas, o objetivo deste estudo foi avaliar a concentração de metais e elementos maiores e traço, em amostras de sedimentos superficiais e perfis, em 34 pontos, desde a sua nascente (Salesópolis) até a sua desembocadura, no rio Paraná. Em todos esses estudos, metais tóxicos, elementos traço e terras raras foram avaliados, usando-se três técnicas analíticas (INAA, AAS e ICP OES), em amostras de sedimentos de fundo e perfis. A distribuição de alguns elementos maiores (Fe, K e Na), traços (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Hg, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U e Zn) e terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) em amostras de sedimentos foi realizada usando-se a técnica de INAA. A técnica de ICP OES foi utilizada para determinar os metais Al, As, Ba, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e Zn. Para os metais tóxicos Cd, Hg e Pb, foi aplicada a técnica de AAS (GF-AAS e CV-AAS). Os valores de concentração obtidos para os metais As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn foram comparados com os valores orientadores do Conselho de Ministros do Meio Ambiente do Canadá (CCME) (valores TEL e PEL), adotados pela Cetesb. O fator de enriquecimento (EF) e o índice de geoacumulação (IGeo), também foram utilizados para a avaliação da contaminação por sedimentos. A partir desses dados, foi realizada uma avaliação do acúmulo de metais e elementos traço nos sedimentos, bem como a avaliação de possíveis interferências adversas desses elementos na biota e na

qualidade da água desses ambientes. Verificou-se que os pontos de amostragem situados na RMSP (Alto Tietê) apresentaram altas concentrações para o semi metal As e os metais tóxicos Cd, Hg, Pb, Sb e Zn devido, principalmente, aos despejos de efluentes industriais e esgotos domésticos não tratados. Em geral, esses valores ultrapassaram os valores de TEL para Cd, Hg e Pb e o Zn, ultrapassou o valor de PEL, em alguns pontos. Os testes de ecotoxicidade com *H. azteca*, realizados em sedimentos dessa região, comprovaram a ocorrência de efeitos adversos a comunidade biológica, confirmando os dados de metais tóxicos. Os resultados da análise de sedimentos no trecho do Médio Tietê, apresentaram para os metais Cr, Cu, Ni e Zn valores abaixo de TEL ou entre TEL e PEL, para a maioria dos pontos amostrados. Novamente o Zn, em alguns pontos, ultrapassou o valor de PEL. Verificou-se que os tributários do Rio Tietê desempenham um importante papel na poluição desse rio, uma vez que transportam considerável quantidades de poluentes, como metais pesados. Todos esses tributários, desaguam suas altas cargas poluidoras no rio Tietê, adicionando-as ao já poluído rio. A análise dos sedimentos coletados em pontos da região do Baixo Tietê, ainda estão sendo analisados [39-41].

Um outro estudo de caso foi desenvolvido no Rio Cubatão, em parceria com a Dra Sueli Borrelly do CTR-IPEN. A cidade de Cubatão constitui-se num dos maiores complexos industriais da América Latina e como consequência, com constante descarga de efluentes no rio Cubatão e seus tributários, ocasionando um cenário de degradação na bacia hidrográfica da região. O objetivo desse estudo foi avaliar os efeitos agudos e crônicos nas águas do Rio Cubatão e de seus tributários, Perequê e Pilão, por meio de ensaios ecotoxicológicos e análise de sedimentos. Por meio da técnica de INAA, a concentração de elementos traço e metais foram determinados, a saber: As, Cr, Hf, Mn, Ta, Th, U, Zn e os elementos terras raras (ETR) Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb. Os pontos de amostragem que indicaram efeitos negativos a biota por meio dos testes de ecotoxicidade foram coincidentes com os altos teores de metais pesados encontrados. A bacia do rio Cubatão é de extrema importância para o abastecimento de água da população e centros industriais da região da Baixada Santista [42]. Continuando essa linha de pesquisa, mais pontos foram amostrados em 4 campanhas, nos mesmos rios citados acima. Por meio dos valores de Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo) encontrados para os metais em sedimentos, verificou-se interferência antrópica de baixa a extrema intensidade, principalmente para As, Br, Cr e Zn. Testes de ecotoxicidade também foram realizados e os resultados mostraram altos níveis de toxicidade, para os mesmos pontos com altos teores de metais pesados [43].

Dentro do projeto intitulado “ Estudo ambiental de sistemas costeiros expostos a importantes ações antrópicas na região Sudeste por meio de ferramentas biogeoquímicas” (FEBIOGEOQUIM CNPq 478890/2011-7), coordenado pela professora Elisabete S. Braga do IO-USP, duas regiões foram objeto de estudo: Baixada Santista e Cananeia, ambos no litoral de São Paulo. Foram analisadas a distribuição de elementos maiores, traço e metais pesados em amostras de sedimentos superficiais coletadas ao longo dessas duas regiões, em duas estações inverno e verão, em dois anos consecutivos, 2005 e 2006 [44,45].

Ainda na mesma parceria, outro estudo desenvolvido esteve relacionado à contaminação do complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananeia. Cananeia é considerada parte da Reserva Natural da Biosfera, devido à sua importância ambiental e cultural e é considerada não poluída. A região encerra o canal Valo Grande, construído há mais de 160 anos, que favorece a introdução de água doce do rio Ribeira de Iguape diretamente no sistema estuarino, contribuindo para importantes mudanças biogeoquímicas na região. O objetivo foi realizar um estudo comparativo dos impactos biogeoquímicos nessa área, com ênfase na influência do Valo Grande (Projeto VAGRA CNPq 552437/2007-7), analisando amostras de sedimentos coletados ao longo da região. Em todos esses estudos, os metais tóxicos, elementos maiores, traço e terras raras usando três técnicas analíticas (INAA, AAS e ICP OES) foram avaliados em amostras de sedimentos de fundo e perfis. A distribuição de alguns elementos maiores (Fe, K e Na), traços (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Hg, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U e Zn) e terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) em amostras de sedimentos, foi realizada usando-se a técnica de INAA. A técnica de ICP OES foi utilizada para determinar os metais Al, As, Ba, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Se, Zn e os metais potencialmente tóxicos Cd, Hg e Pb, pela técnica de espectrometria de absorção atômica –AAS (GF e CV). A partir desses resultados, foi possível verificar o potencial da análise de sedimentos, na avaliação de contribuições ambientais naturais e antropogênicas, em sistemas de águas costeiras [46].

Uma outra linha de pesquisa em desenvolvimento está relacionada ao estudo da contaminação de ecossistemas marinhos costeiros por meio de programas de biomonitoramento, utilizando-se organismos marinhos. Essa linha de pesquisa contou com a colaboração do Prof. Dr. Jose Roberto Machado Cunha da Silva, do ICB-USP. Num desses estudos, foram analisados tecidos de ouriços-do-mar de uma região chamada controle ou sem influencia antrópica e outra, com influência antrópica, provenientes da região de São Sebastião, São Paulo (espécie *Lytechinus variegatus*) e da região da Estação Comandante Ferraz, Antártica (espécie *Sterechinus neumayeri*).

Determinaram-se as concentrações dos elementos: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Fe, K, Na, Rb, Sc, Se e Zn por meio da técnica de INAA e dos elementos tóxicos (Cd, Cu, Hg, Ni e Pb), por espectrometria de absorção atômica (AAS). Considerando a região de São Sebastião, a média de concentração dos elementos Ca, Cd, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Rb, Sc e Zn foram maiores na região considerada contaminada, provavelmente devido as atividades do TEBAR e da descarga de efluentes domésticos, via emissário, principalmente para os metais Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Zn. Em Ilhabela (região controle), os elementos As e Se apresentaram maiores concentrações do que em São Sebastião (contaminada). Em vista dos resultados obtidos no presente estudo, o organismo ouriço-do-mar, espécies *L. variegatus* e *S. neumayeri*, podem ser utilizados para fins de biomonitoramento em ambientes costeiros. Para a região Antártica, espécie *S. neumayeri*, as concentrações dos elementos Br, Cr, Cs, K, Se and Zn foram maiores na região da Estação Comandante Ferraz (considerado local contaminado) do que na região controle (Botany), indicando que existe algum impacto ambiental na área, sobretudo em relação aos elementos Cr, Cs, Se e Zn, os quais ainda podem estar relacionados ao incêndio em 2012 [47,48].

Ainda dentro dessa linha de pesquisa, estudou-se o perfil transcricional de metalotioneínas, parâmetros da imunidade inata e alterações histológicas no siri azul, *Callinectes danae* Smith, 1869 (Crustacea–Portunidae), após exposição ao chumbo (Pb). Metais como chumbo (Pb) podem constituir fonte de poluição difusa de difícil controle e remediação. Espécies cosmopolitas como os siris azuis do gênero *Callinectes* sp. podem indicar a disponibilidade de contaminantes por meio de biomarcadores (alterações em diversos níveis do organismo), desde moleculares, imunológicos até histológicos. Diversos trabalhos verificaram a presença de metais em *Callinectes* sp., todavia, aspectos imunológicos e histológicos referentes à exposição destes metais tem recebido pouca atenção, principalmente para espécie-alvo deste estudo, o *Callinectes danae*. Considerando o acima exposto, o presente projeto teve por objetivo avaliar parâmetros imunológicos inatos, bem como alterações histológicas em siris azuis (*Callinectes danae*) expostos a 2 µg/mL de Pb pelos períodos de 24 horas, 48 horas e 96 horas. Várias publicações surgiram a partir desse estudo e outras estão em andamento [49-51].

2. CONCLUSÕES

A partir dos resultados de pesquisa apresentados, comprovou-se que a técnica de INAA tem contribuído, consideravelmente, como ferramenta analítica poderosa em estudos de interesse ambiental e nutricional, em diferentes campos da ciência.

Uma vez que a técnica de INAA é uma das aplicações mais importantes do reator nuclear de pesquisa do IPEN, pode-se afirmar que a utilização do reator tem contribuído, significativamente, para o progresso da pesquisa em nossa área de atuação, rendendo publicações nacionais e internacionais importantes e a formação de profissionais qualificados por meio do curso de pós-graduação em Tecnologia Nuclear – Aplicações, em parceria com a USP.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) pela valiosa parceria nos projetos relacionados a análise de metais em sedimentos, com o fornecimento das amostras para estudo.

REFERÊNCIAS

1. YUYAMA, L. K. O. *et al.* Determinação dos teores de elementos minerais em alimentos convencionais e não convencionais da região Amazônica, pela técnica de NAA. *Acta Amazônica*, Manaus–Amazonas, v. 27, n. 3, p. 183-196, 1997.
2. YUYAMA, L. K. O. *et al.* Avaliação da alimentação de pré-escolares de Barcelos e Ajuricaba, Estado do Amazonas. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, v. 59, n. 1/2, p. 27-32, 2000.
3. YUYAMA, L. K. O. *et al.* Teores de elementos minerais em algumas populações de camu-camu. *Acta Amazônica*, Manaus–Amazonas, v. 33, n. 4, p. 549-554, 2003.
4. YUYAMA, L. K. O. *et al.* Chemical Composition of the fruit mesocarp of three peach palm (*Bactris gasipaes*) populations grown in Central Amazonia, Brazil. *Int. J. Food Sci. and Nutr.*, v. 54, p. 49-56, 2003.
5. YUYAMA, L. K. O. *et al.* Quantificação de macro e micro nutrientes em algumas etnovarietades de Cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal). *Acta Amazônica*, Manaus–Amazonas, v. 37, p. 425-430, 2007.
6. YUYAMA, L. K. O. *et al.* Caracterização físico-química do suco de açaí de *Euterpe precatoria* Mart. oriundo de diferentes ecossistemas amazônicos. *Acta Amazônica*, Manaus–Amazonas, v. 41, p. 545-552, 2011.
7. NAGAHAMA, D. *et al.* Composição química e percentual de adequação da dieta dos servidores do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, AM, Brasil”. *Acta Amazonica*, Manaus–Amazonas, v. 32, n. 2, p. 267-276, 2002.

8. FARIAS, L. A. *et al.* Assessment of daily dietary intake of Hg and some essential elements in diets of children from the Amazon region. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Budapeste, v. 270, n. 1, p. 217-223, 2006.
9. FARIAS, L. A. *et al.* Cooking process evaluation on mercury content in fish. *Acta Amazônica*, Manaus–Amazonas, v. 40, p. 333-340, 2010.
10. FARIAS, L. A. *et al.* Mercury and methylmercury concentration assessment in children's hair from Manaus, Amazonas state, Brazil. *Acta Amazônica*, Manaus–Amazonas, v. 42, p. 279-286, 2012.
11. FARIAS, L. A. *et al.* Mercúrio total em cabelo de crianças de uma população costeira, Cananeia, São Paulo – Brasil. Fundação Oswaldo Cruz, *Cadernos de Saúde Pública*, v. 24, p. 2249-2256, 2008.
12. FARIAS, L. A.; FAVARO, D. I. T.; VASCONCELLOS, M. B. Determinação de mercúrio e metilmercúrio em amostras de cabelo e peixes. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 68, p. 451-460, 2009.
13. FARIAS, L. A. *et al.* Mercury and Methylmercury in the children hair and fish mostly consumed in Cubatão, São Paulo State, Brazil. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 73, p. 19-29, 2014.
14. CURCHO, M. R. M. *et al.* Mercury and methylmercury contents, fatty acids profile, and proximate composition of fish consumed in Cananeia, São Paulo, Brazil. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 68, p. 442-450, 2009.
15. FAVARO, D. I. T. *et al.* Determination of some nutrients and toxic elements in different brazilian regional diets by Neutron Activation Analysis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 11, p. 129-136, 1997.
16. FAVARO, D. I. T. *et al.* Application of Neutron Activation Analysis to the determination of mineral and trace elements in brazilian diets at IPEN/CNEN-SP. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 244, n. 1, p. 241-245, 2000.
17. FAVARO, D. I. T. *et al.* Determinação de elementos minerais e traços por Ativação Neutrônica, em refeições servidas no restaurante da Faculdade de Saúde Pública/USP. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas–SP, v. 20, n. 2, p. 176-182, 2000.
18. FAVARO, D. I. T. *et al.* Evaluation of Zn and Fe in diets of patients with chronic renal failure. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 259, n. 3, p. 533-536, 2004.

19. FAVARO, D. I. T. *et al.* Caracterização química e radiológica de refeições servidas pelo Coseas/USP-SP. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 24, p. 2249-2256, 2009.
20. MAFRA, D.; FAVARO, D. I. T.; FOUQUE, D.; COZZOLINO, S. M. F. Determination of trace elements in the diet of non-dialyzed renal patients. *Nutrire (SBAN)*, v. 33, p. 61-72, 2008.
21. MAIHARA, V. A. *et al.* Analysis of mineral constituents in duplicate portion diets of two university student groups by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 249, n. 1, p. 21-24, 2001.
22. MAIHARA, V. A. *et al.* Daily dietary selenium intake of selected brazilian population groups. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 259, n. 3, p. 465-468, 2004.
23. MAIHARA, V. A. *et al.* Avaliação nutricional de dietas de trabalhadores em relação a proteínas, lipídeos, carboidratos, fibras alimentares e vitaminas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, p. 672-677, 2006.
24. ROCHA, A. V. *et al.* GPX1 Pro198Leu polymorphism and GSTM1 deletion do not affect selenium and mercury status in mildly exposed Amazonian women in an urban population. *Science of the Total Environment*, v. 571, p. 801-808, 2016.
25. GONÇALVES, C. *et al.* Preliminary study on mercury distribution in soil profiles from Serra do Navio, Amapá, using Radiochemical Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 235, n. 1-2, p. 267-272, 1998.
26. GONÇALVES, C. *et al.* Evaluation of mercury levels in sediment and soil samples from Vila Nova River basin, in Amapá State, Brazil, using Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 243, n. 3, p. 789-796, 2000.
27. OLIVEIRA, S. M. B. *et al.* Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 26, p. 321-337, 2001.
28. FAVARO, D. I. T. *et al.* Caracterização química e mineralógica do material inconsolidado do fundo da Lagoa da Viração, arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco. *Geologia USP. Série Científica*, v. 6, p. 1-11, 2006.

29. OLIVEIRA, S. M. B. *et al.* Lacustrine sediments provide geochemical evidence of environmental change during the last millennium in southeastern Brazil. *Chemie der Erde*, v. 69, p. 395-405, 2009.
30. OLIVEIRA, S. M. B. *et al.* Evidência geoquímica de solos formados pela interação de guanos com rochas vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE). *Geologia USP. Série Científica*, v. 9, p. 03-12, 2009.
31. OLIVEIRA, S. M. B. *et al.* Rare earth element patterns in lake sediments studied by Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 258, n.3, p. 531-535, 2003.
32. OLIVEIRA, S. M. B. *et al.* Rare earth elements as tracers of sediment contamination by *Phosphogypsum* in the Santos estuary, southern Brazil. *Applied Geochemistry*, v. 55, p. 1-25, 2007.
33. PIOVANO, E. L. *et al.* Geochemical response of a closed-lake basin to 20th century recurring droughts/wet intervals in the subtropical Pampean Plains of South America. *Journal of Limnology*, v. 63, n. 1, p. 210-221, 2004.
34. FAVARO, D. I. T. *et al.* Chemical characterization and recent sedimentation rates in sediment cores from Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 273, p. 451-463, 2007.
35. FRANKLIN, R. L. *et al.* Assessment of metals and trace elements in sediments from Rio Grande Reservoir, Brazil, by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 291, p. 147-153, 2012.
36. FRANKLIN, R. L. *et al.* Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, São Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and sedimentation rates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 307, p. 99-110, 2016.
37. GUIMARÃES, G. M. *et al.* Neutron activation analysis applied in sediment samples from the Guarapiranga Reservoir for metals and trace elements assessment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 291, p. 155-161, 2012.

DETERMINAÇÃO DE CONSTITUENTES INORGÂNICOS EM PLANTAS MEDICINAIS: UMA REVISÃO

*Fábio V. Sussa, Lucilaine S. Francisconi, Rodolfo D. M. R. Gonçalves,
Allan Santos, Paulo S. C. da Silva*

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo – SP
fvsussa@gmail.com

RESUMO

Com o objetivo de apresentar as atividades desenvolvidas no Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1, realizou-se uma revisão a partir de alguns trabalhos nos quais foram determinadas a constituição inorgânica em plantas de uso medicinal por meio da técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). Dentre estes trabalhos, são abordados os teores dos elementos tóxicos ao ser humano e a contribuição para a recomendação destas plantas como fontes minerais na dieta alimentar. A determinação e quantificação elementar foram feitas por meio da técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental. São apresentadas as concentrações de elementos essenciais e não essenciais (As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, Ti, U, V, Zn e Zr) em plantas medicinais escolhidas entre as mais utilizadas popularmente, dentre as

66 catalogadas para comercialização pela Anvisa. Conclui-se que estas pesquisas colaboram com o Programa Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos, promovendo o acesso e a qualidade das espécies estudadas.

1. INTRODUÇÃO

Para garantir o acesso seguro e o uso racional de plantas medicinais e fitoterápicos é importante promover pesquisas, regulamentar o cultivo, identificar princípios ativos, investigar a correlação entre os fatores que afetam a formação, o crescimento e as características medicinais das plantas [1].

A análise da composição multielementar de plantas medicinais também é importante e necessária, visto que a maioria não possui controle de qualidade para elementos inorgânicos. Dessa forma, podem apresentar contaminação por metais pesados em consequência da absorção de elementos presentes no solo e nas águas, muitas vezes, contaminados pelo uso de fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais [2-4].

Os elementos químicos têm um papel fundamental em todos os sistemas biológicos, pois participam dos processos metabólicos, como componentes de diferentes enzimas, catalisando interações químicas em células vivas [5]. Esses elementos podem afetar a produção dos princípios ativos, bem como interferir na ação terapêutica, desempenhar importante papel tanto no bem-estar quanto na cura de doenças, ou mesmo causar toxicidade aos seres humanos [6-8].

Nas pesquisas para o desenvolvimento de fitoterápicos, o foco principal é a caracterização do princípio ativo da planta para a comprovação científica das propriedades terapêuticas [9,10]. Entretanto, existem poucos registros com descrições das concentrações de macro e micronutrientes presentes em plantas utilizadas com fins terapêuticos.

Neste sentido, visando contribuir para o estudo de plantas medicinais e às discussões das Políticas Nacionais de implantação de Plantas Medicinais e Fitoterápicos, voltadas à implementação da Fitoterapia no Sistema Único de Saúde, realizou-se a presente revisão dos trabalhos desenvolvidos no reator de pesquisa IEA-R1, entre 2008 e 2017, sobre a determinação dos constituintes inorgânicos presentes nas plantas medicinais mais utilizadas popularmente, dentre as 66 catalogadas para a comercialização pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária [11].

2. APLICAÇÃO NA SAÚDE

2.1 Controle de Qualidade de Plantas Medicinais

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece padrões para o controle de qualidade de plantas medicinais incluindo a classificação, identificação botânica, determinação dos princípios ativos e identificação de contaminantes [12]. No Brasil, a Anvisa estabelece, entre os requisitos necessários para a obtenção de registro de fitoterápicos, a ausência de risco tóxico ao usuário e ausência de grupos ou substâncias químicas tóxicas, ou presença dentro de limites comprovadamente seguros [13].

A eficácia e a segurança do uso de plantas medicinais dependem de diversos fatores como coleta, cultivo e armazenamento; sendo que tais fatores podem influenciar na qualidade do produto, podendo ainda, ocasionar problemas de saúde à população [14].

A necessidade de assegurar o controle de qualidade nos produtos à base de plantas medicinais ocorre devido ao crescimento da poluição ambiental que afeta diretamente as plantas, que podem acumular certos tipos de elementos tóxicos ou não, tornando de grande importância pesquisas que determinem a concentração de elementos maiores, menores e traços devido a sua presença em processos metabólicos humanos [15].

Entre as 66 espécies catalogadas para pesquisa e comercialização pela Anvisa, nesta revisão encontram-se 58 espécies de plantas medicinais, sendo essas: *Achillea millefolium* L. (aquileia), *Achyrocline satureioides* Lam. DC. (macela), *Aesculus hippocastanum* L. (castanha-da-índia), *Ageratum conyzoides* L. (mentrasto), *Allium sativum* L. (alho), *Anacardium occidentale* L. (cajueiro), *Arctium lappa* L. (bardana), *Arnica erbená* L. (arnica), *Baccharis trimera* (Less.) DC. (carqueja), *Bidens pilosa* L. (picão preto), *Calendula officinalis* L. (calendula), *Caesalpinia erben* Mart. ex Tul. (pau-ferro), *Casearia sylvestris* Sw. (guaçatonga), *Cinnamomum verum* J. Presl. (canela), *Citrus aurantium* L. (laranja amarga), *Cordia erbenácea* DC. (erva-baleeira), *Curcuma longa* L. (açafrão-da-terra), *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf. (capim-limão), *Echinodorus macrophyllus* (Kunth) Micheli (chapéu-de-couro), *Equisetum arvense* L. (cavalinha), *Erythrina verna* Vell. (mulungu), *Eucalyptus globulus* Labill. (eucalipto), *Eugenia uniflora* L. (pitanga), *Glycyrrhiza glabra* L. (alcaçuz), *Hamamelis virginiana* L. (hamamélis), *Harpagophytum procumbens* (Burch.) DC. ex Meisn (garra-do-diabo), *Illicium verum* Hook F. (anis estrelado), *Lippia sidoides* Cham. (alecrim-pimenta), *Malva sylvestris* L. (malva), *Matricaria recutita* L. (camomila), *Maytenus ilicifolia*

Mart. ex Reissek (espinheira-santa), *Melissa officinalis* L. (melissa), *Mentha × piperita* L. (hortelã-pimenta), *Mentha pulegium* L. (poejo), *Mikania glomerata* Spreng (guaco), *Momordica charantia* L. (melão-de-São-Caetano), *Passiflora alata* Curtis (maracujá-doce), *Passiflora incarnata* L. (maracujá), *Paullinia cupana* Kunth (guaraná), *Peumus boldus* Molina (boldo-do-Chile), *Phyllanthus niruri* L. (quebra-pedra), *Pimpinella anisum* L. (erva-doce), *Plantago major* L. (tanchagem), *Polygonum punctatum* Elliot (erva-de-bicho), *Psidium guajava* L. (goiaba), *Punica granatum* L. (romã), *Rhamnus purshiana* DC. (cáscara sagrada), *Rosmarinus officinalis* L. (alecrim), *Salvia officinalis* L. (sálvia), *Sambucus nigra* L. (sabugueiro), *Schinus terebinthifolius* Raddi (aroeira), *Senna alexandrina* Mill. (sene), *Solanum paniculatum* L. (jurubeba), *Stryphnodendron adstrigens* (Mart.) Coville (barbatimão), *Taraxacum officinale* F. H. Wigg (dente-de-leão), *Uncaria tomentosa* (Willd. ex Roem. & Schult.) DC. (unha-de-gato), *Vernonia polyanthes* Less. (assa-peixe) e *Zingiber officinale* Roscoe (gengibre). As amostras foram adquiridas em farmácias especializadas, casas de produtos naturais, mercado informal, ou seja, banca localizada em via pública provenientes do Estado de São Paulo (SP), Minas Gerais (MG), Paraná (PR), Pernambuco (PE), Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC), Itália (IT) e Alemanha (AL) e algumas espécies foram cultivadas [16-18].

2.2 Medidas por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

A determinação das concentrações dos elementos nas plantas medicinais deste estudo foi realizada nas amostras da planta seca. As concentrações de As, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, Ti, U, V, Zn e Zr foram determinadas por Análise de Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). INAA é uma técnica analítica sensível, rápida, não destrutiva e multielementar, que tem sido frequentemente usada para avaliar o conteúdo inorgânico em plantas medicinais nas pesquisas realizadas no IPEN [19-22].

Para as determinações, foram realizadas duas séries de irradiação, de acordo com o tempo de decaimento de cada radionuclídeo de interesse, formado nas amostras. Para a determinação dos elementos As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zn e Zr foram pesados de 100 a 150 mg de amostra vegetal e 100 mg dos materiais de referência¹ e também padrões sintéticos provenientes de solução-padrão (SPEX CERTIPREP). Estas amostras

¹ IAEA-336 Líquen, NIST 1573a Tomato Leaves, NIST 1547 Peach Leaves, NIST 1646a Estuarine Sediment, USGS STM-2 Table Mountain Syenite, RGM-2 Rhyolite Glass Mountain.

² NIST 1573a Tomato Leaves, NIST 1547 Peach Leaves, NIST 1646a Estuarine Sediment.

foram irradiadas sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por oito horas (irradiação longa).

Para determinação de Cl, Mg, Mn, Ti e V, aproximadamente 70 mg de amostra vegetal e 50 mg dos materiais de referência² foram irradiadas na instalação pneumática com um fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por vinte segundos (irradiação curta).

Após a irradiação esperou-se um período de decaimento que varia em função da meia-vida do nuclídeo a ser determinado. A detecção dos raios gama emitidos pelos nuclídeos formados na irradiação foi feita usando como sistema de contagem um detector de Ge-Hiperpuro, marca EG&G Ortec e equipamentos eletrônicos associados, com resolução de 0,88 keV e 2,09 keV para os picos de 122 keV e 1332 keV do ⁵⁷Co e ⁶⁰Co, respectivamente. A análise dos espectros obtidos foi realizada utilizando o software VISPECT2 na linguagem TURBOBASIC. Para as irradiações longas, o tempo de contagem das amostras vegetais variou de uma a duas horas, para os materiais de referência, de trinta minutos a uma hora e de quinze minutos a uma hora para os padrões pipetados sintéticos. Para as irradiações curtas, as contagens foram feitas durante três minutos para as amostras de planta e dois minutos para os materiais de referência e padrões sintéticos.

A precisão e a exatidão da metodologia foram avaliadas pela análise dos materiais de referência certificados. O desvio padrão relativo (DPR) e o erro relativo (ER) variaram conforme apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Variação do desvio-padrão relativo (DPR) e erro relativo (ER) para os materiais de referência certificados

	SRM 1646a	USGS STM	NIST 1547	NIST 1573a	IAEA-336
DRP (%)	0,7 a 26	0,8 a 18	1 a 37	4 a 41	0,9 a 38
ER (%)	0,2 a 47	0,001 a 31	1 a 38	2 a 40	1 a 39

De modo geral, as concentrações encontradas nos materiais de referência, por meio da técnica de INAA, estiveram próximas dos valores certificados ou informados. Os erros relativos foram, em geral, inferiores a 20%, para a maioria dos elementos. Considerando-se os níveis de concentração a que estão relacionados, pode-se verificar que foram obtidas boas precisão e exatidão para a maioria dos elementos estudados.

2.2.1 Composições multielementares das plantas

Dentre os elementos determinados nestes trabalhos, apenas o arsênio (As) apresenta limite estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) [12] em plantas utilizadas como matéria-prima, na concentração de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Foram encontradas concentrações mensuráveis de As nas amostras de mulungu, alecrim-pimenta, melissa guaraná, quebra-pedra, goiaba, romã, alecrim, sene, dente-de-leão e gengibre, porém abaixo do limite recomendado. As amostras de melissa proveniente do cultivo (variação de $0,33$ a $1,65 \text{ mg kg}^{-1}$) [18] e de Minas Gerais (variação de $0,93$ a $2,01 \text{ mg kg}^{-1}$) [17] excederam os valores estabelecidos pela OMS.

Os elementos Ca, K, Mg e Cl são essenciais para as plantas e foram os que apresentaram maior concentração nas espécies estudadas. A concentração de cálcio variou de 347 a 23795 mg kg^{-1} , o potássio variou de 113 a 81850 mg kg^{-1} , o magnésio variou do limite mínimo de detecção (LID) a 11379 mg kg^{-1} e o cloro variou de LID a 18480 mg kg^{-1} .

Nas espécies analisadas foram encontrados quantidades significativas de microelementos essenciais e não essenciais, como Ba (4 a 242 mg kg^{-1}), Br ($1,66$ a $127,9 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($0,069$ a $9,1 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($0,5$ a 256 mg kg^{-1}), Cs ($0,01$ a $4,29 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe (26 a 12259 mg kg^{-1}), Mn ($2,4$ a 1046 mg kg^{-1}), Na (8 a 7718 mg kg^{-1}), Se ($0,15$ a $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$), V ($0,08$ a $8,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($7,4$ a 169 mg kg^{-1}). A concentração média de Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, Ti, U e Zr foi de $0,38$; 32 ; $0,02$; $0,11$; $0,04$; $0,25$; 100 ; $0,28$ e 38 mg kg^{-1} , respectivamente.

3. CONCLUSÕES

Nesta revisão foram apresentados os resultados dos trabalhos realizados no Reator IEA-R1, os quais determinaram a constituição inorgânica de 58 plantas de uso medicinal. As espécies que apresentaram concentrações relativamente altas foram poejo, dente-de-leão, malva, *salvia*, maracujá, e menstrato; enquanto foram encontradas baixas concentrações no alho, *calêndula*, guaçatonga, canela, laranja-amarga, alcaçuz, anis-estrelado, espinheira-santa, folha-de-goiaba e romã. A Análise por Ativação Neutrônica apresentou sensibilidade adequada para a determinação das concentrações para a maior parte dos elementos presentes nas amostras de plantas. As determinadas realizadas nas amostras apresentadas podem servir como indicativo do grau de contaminação das plantas medicinais, no caso de elementos potencialmente tóxicos, como indicativo da capacidade dessas plantas

de atuarem como suplementos alimentares de elementos essenciais e podem ser relacionadas a produção de metabólitos secundários em plantas de valor medicinal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro (Processos nº 141977/2012-4, 2011/06768-2 e 2011/06827-9) e ao IPEN-CNEN/SP.

REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. Departamento de Assistência Farmacêutica. *Política nacional de plantas medicinais e fitoterápicos*. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 60 p. (Série B. Textos Básicos de Saúde). Disponível em: https://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/politica_nacional_fitoterapicos.pdf.
2. SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of Total Environment*, v. 123-124, p.63-76, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90133-D](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90133-D).
3. TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p.147-153, 1992.
4. SKIPPERUD, L.; SALBU, B.; HAGEBØ, E. Transfer, pathways, enrichment and discharge of trace elements in the pulp industry measures by means of neutron activation analysis. *Science of Total Environment*, v. 216, n. 1-2, p.133-146, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00146-6).
5. CARVALHO, M. L. *et al.* Trace elements in human cancerous and healthy tissues: a comparative study by EDXRF, TXRF, synchrotron radiation and PIXE. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 9, p. 1004-1011, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.030>.
6. SINGH, V.; GARG, A. N. Availability of essential trace elements in ayurvedic Indian medicinal herbs using instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 48, n. 1, p.97-101, 1997. DOI: [10.1016/s0969-8043\(96\)00043-7](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(96)00043-7).
7. DIACONU, D.; DIACONU, R.; NAVROTESCU, T. Estimation of heavy metals in medicinal plants and their infusions. Universitatii “Ovidius” Constanta. *Seria Chimie*, v. 23, n. 1, p. 115-120, 2012. Disponível em: http://anale-chimie.univ-ovidius.ro/anale-chimie/chemistry/2012/full/19_diaconu.pdf.
8. COBOS, J. Y. G. *Fontes nitrogenadas no crescimento e produção de óleo essencial de espécies de capim-limão*. 2015. 82 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
9. CALIXTO, J. B. Efficacy, safety, quality control, marketing and regulatory guidelines for herbal medicines (phytotherapeutic agents). *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v. 33, n. 2, p.179- 189, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-879X2000000200004>.
10. FERREIRA, M. O. M.; SATO, I. M.; SALVADOR, V. L. R. Validação da Metodologia analítica na determinação de componentes inorgânicos em plantas medicinais *Valeriana officinalis*, *Ginkgo folium* e *Echunodorus macrophyllus*. In: III CONGRESSO BRASILEIRO

DE METROLOGIA, set. 2003, Recife–PE. *Anais* [...]. 2003.

11. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Farmacopeia homeopática brasileira*. 3ª ed. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/farmacopeia/farmacopeia-homeopatica/arquivos/8048json-file-1>.

12. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Quality control methods for medicinal plants materials*. Geneva; Switzerland: WHO Press, 1998. 115 p. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/41986>.

13. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 10, de 9 de março de 2010. Dispõe sobre a notificação de drogas vegetais junto à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 10 mar. 2010.

14. YAMAMOTO, C. H. *et al.* Controle de qualidade microbiológica de produtos farmacêuticos, cosméticos e fitoterápicos produzidos na Zona da Mata. In: 2º CONGRESSO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA, 2004. Belo Horizonte–MG. *Anais* [...]. Belo Horizonte: UFMG, 2004.

15. NAIDU, G. R. K. *et al.* Determination of macro, micronutrient and trace element concentrations in Indian medicinal and vegetable leaves using instrumental Neutron Activation Analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 50, n. 5, p. 947-953, 1999.

16. SILVA, P. S. C.; FRANCISCONI, L. S.; GONÇALVES, R. D. M. R., “Evaluation of major and trace elements in medicinal plants. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, v. 27, n. 12, p. 2273-2289, 2016. DOI: 10.5935/0103-5053.20160123.

17. SANTOS, A.; SUSSA, F. V.; SILVA, P. S. C. Estudo da composição elementar de *Melissa officinalis* de diferentes procedências por Análise por Ativação Neutrônica. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017, 2017, Belo Horizonte. Anais do International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017, 2017..

18. SUSSA, F. V. *et al.* Agricultural management, season and trace elements effects on volatile oil production from *Melissa officinalis* L. (Lemon balm). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 307, p. 2365-2371, 2016.

19. YAMASHITA, C. I.; SAIKI, M.; SERTIE, J. A. A. Elemental analysis of leaves and extracts of *Casearia* medicinal plants by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 270, n. 1, p. 181-186, 2006.

20. SUSSA, F. V. *et al.* Radioactive and stable elements’ concentration in medicinal plants from Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 281, n.2, p.165-170, 2009.

21. YAMASHITA, C. I. *et al.* Characterization of trace elements in *Casearia* medicinal plant by neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 63, p. 841-846, 2005.

22. SAIKI, M.; VASCONCELOS, M. B.; SERTIE, J. A. A. Determination of inorganic components in Brazilian medicinal plants by neutron activation analysis. *Biological Trace Element Research*, v. 26-27, p.743-750, 1990. DOI: 10.1007/BF02992731.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS DE USO TERAPÊUTICO E COSMÉTICO

*Jefferson K. Torrecilha, Paulo F. de M. Gouvêa, Layla B. Soufia,
João P. M. Martins, Paulo S. C. da Silva*

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

RESUMO

O uso de argilas com finalidade medicinal e cosmética é milenar e no Brasil, poucos estudos são feitos referentes a caracterização elementar deste material. Este trabalho teve como objetivo mostrar as pesquisas realizadas no IPEN com o uso do reator IEA-R1 para caracterizar argilas de uso medicinal e cosmético avaliando sua composição, composição da matéria orgânica agregada e disponibilidade de seus elementos constituintes. Também foi realizado um estudo sobre a produção de peloide produzido artificialmente com águas minero-medicinais e do mar. Com os resultados obtidos foi possível concluir que a técnica de análise por ativação neutrônica é muito eficaz e permite resultados confiáveis sobre o material estudado.

1. INTRODUÇÃO

Peloides têm sido usados como agentes terapêuticos em muitos spas e centros termais desde os tempos antigos. O termo “peloide” é usado para se referir a diferentes tipos de sedimentos ou depósitos, cuja composição inclui principalmente silicatos (micas, argilas e feldspatos), carbonatos, sulfatos, sulfetos e quantidades variáveis de substâncias orgânicas. Quando misturados com água do mar ou águas minero-medicinal é formada uma pasta que pode ser utilizada para fins terapêuticos e/ou estéticos [1].

O tratamento com peloide é chamado de “peloterapia”. Esses tratamentos são famosos por sua eficácia em todo o mundo, comumente para a cura de inúmeras síndromes, por exemplo, doenças da pele, doenças reumáticas e articulares [2].

Para obtenção do peloide, a argila passa por um processo de maturação, durante o qual sua oleosidade característica é adquirida, devido à mistura de componentes e ao crescimento de constituintes orgânicos que surgem da atividade biológica proveniente da crescimento de micro-organismos durante a interação entre a argila e a água [3-5].

Muitos autores estudaram algumas propriedades relacionadas à adequação à terapia em argilas de várias partes do mundo, como a Itália [6-9], Portugal [10-13] e Espanha [1, 14-16]. Além disso, algumas propriedades de peloides preparados com diferentes tipos de argila, diferentes tipos de água e diferentes condições de maturação também foram estudadas [5,17-24].

Neste sentido, varias pesquisas foram realizadas no IPEN, utilizando o reator IEA-R1 para caracterização de argilas e peloides naturais e artificiais de uso medicinal e cosmético, determinando sua composição elementar, elementos potencialmente tóxicos e composição orgânica. A utilização da técnica de análise por ativação neutrônica é propícia para essas análises visto que a determinação elementar é independente da forma química com que o elemento está presente, é uma técnica não destrutiva, simples e que utiliza quantidades relativamente pequenas de amostra, com alta sensibilidade para detecção de quantidades traço, mesmo em presença de elementos em quantidade da ordem de porcentagem.

2. ESTUDOS DE ARGILAS REALIZADOS NO IPEN COM O USO DO REATOR IEA-R1

Um dos primeiros trabalhos relacionados ao estudo de argila/peloide no IPEN foi iniciado em 2012 com uma dissertação de mestrado em um peloide chamado

“Lama Negra de Peruíbe” (LNP), proveniente da cidade de Peruíbe, litoral sul do estado de São Paulo, muito utilizado em tratamentos terapêuticos, principalmente osteoartrite [25].

Sabendo que quando usadas para fins terapêuticos ou cosméticos, as argilas não estão isentas de risco à saúde, devido à possível presença de minerais perigosos para o sistema respiratório, elementos tóxicos e radionuclídeos naturais, este trabalho de mestrado teve como objetivo determinar a composição mineralógica, elementar e avaliação de como esses elementos estão dispostos na composição do peloide, visto que alguns deles podem estar disponíveis para troca, com o paciente, podendo ser absorvidos pela pele, durante o procedimento de aplicação tópica da lama. Também foi realizada uma comparação deste peloide em sua forma *in natura* (LNPI), tal qual encontrada na natureza, e depois do processo de maturação (LNPM), que consiste no tratamento da LNP com água do mar.

Durante o período de estudo, foram publicados em congresso em 2013, resultados preliminares da concentração elementar desse peloide em suas formas *in natura* e maturada, bem como a variação na concentração desses elementos após o processo de maturação. Os resultados mostraram que na LNP (Tabela 1) os elementos arsênio (As), bário (Ba), bromo (Br) e zinco (Zn) aparecem em concentração maiores, enquanto, cobalto (Co), cromo (Cr), lantânio (La) e rubídio (Rb), aparecem em concentrações menores quando comparados com peloides estudados em outras regiões do mundo. Também notou-se que há enriquecimento na concentração dos elementos arsênio (As), bromo (Br), cálcio (Ca), rubídio (Rb), selênio (Se), antimônio (Sb) e tântalo (Ta) na LNP maturada em relação a LNP *in natura* [26].

O trabalho de mestrado, concluído em 2014, mostrou, além dos resultados mencionados acima, que apenas o elemento sódio (Na) está em quantidade significativa para troca cutânea com o paciente. Este resultado indica, portanto, uma baixa probabilidade da ocorrência de absorção de elementos tóxicos pelo paciente durante o tratamento terapêutico, no qual o peloide é aplicado sobre a pele. Em 2015, foi publicado, em uma revista eletrônica, um estudo mais completo desse peloide [27]. Nele, verificou-se que os elementos cloro (Cl) e magnésio (Mg) são enriquecidos após a maturação, provavelmente devido à processos de precipitação ocorridos pela adição de água do mar e eliminação da fração não mineral, mais fina, causada pelas sucessivas trocas de água do mar, durante o processo de maturação.

Em 2015, foi publicado em congresso um estudo sobre o comportamento dos elementos terras raras (ETR), na LNP [28]. Esses elementos, em sedimentos, são

utilizados como ferramentas para estudos ambientais, devido ao seu comportamento durante os processos geoquímicos. Eles também são amplamente aceitos como rastreadores de procedência confiáveis, porque são, em grande parte, imóveis e, portanto, se comportam de maneira conservadora em processos sedimentares. A concentração do ETR, obtida por análise por ativação neutrônica nas amostras de LNP indicou que as concentrações desses elementos não apresentam diferença na lama maturada quando comparada com a *in natura*, podendo-se concluir que os ETR estão presentes na lama em minerais que não são afetados pelo processo de maturação com água do mar. Além disso, mostraram uma distribuição semelhante à encontrada no NASC (North American Shale Composite) apenas para os ETR leves (lantânio - La, cério - Ce, neodímio - Nd, samário - Sm e európio - Eu) e não para os ETR pesados (térbio - Tb, itérbio - Yb e lutécio - Lu). Esse padrão pode estar relacionado à interação da LNP com a água do mar ainda em seu depósito. O estudo da razão elementar entre os ETR indicou que a sua proveniência, nessas amostras, provavelmente se deve a incorporação de material de origem terrestres ao sedimento marinho que deu origem à lama.

Além do estudo para caracterização do peloide de Peruíbe, uma tese de doutorado realizada entre 2014 e 2018 no IPEN teve como um dos objetivos caracterizar a LNPI, LNPM e maturada posteriormente irradiada, quanto a sua composição química, radiológica e microbiológica a fim de verificar a segurança de seu uso quanto à presença de: elementos tóxicos, radioativos e micro-organismos patogênicos [29]. Os valores obtidos para a concentração dos elementos menores e traço, feita por análise por ativação neutrônica (Tabela 1), indicaram que a jazida, amostrada em 10 diferentes pontos, apresenta uma boa homogeneidade, não apresentando diferenças estatisticamente significativas. Comparando-se as duas formas estudadas da LNP, *in natura* e maturada, apenas os elementos sódio (Na), bromo (Br), cobalto (Co) e itérbio (Yb) apresentaram diferenças estatisticamente significativas. Comparada a outros tipos de peloídes encontrados em literatura, a LNP apresentou menores concentrações dos elementos colbato (Co), cromo (Cr), háfnio (Hf), rubídio (Rb) e os terras raras. Entre os elementos potencialmente tóxicos, o As apresentou valores de concentração inferiores aos valores de efeito provável comparados aos índices de qualidade de sedimento. No entanto, o teor de arsênio encontrado foi maior que o recomendado para argilas de uso farmacêuticos. Deve-se ressaltar, no entanto, que a LNP tem aplicação tópica e não é recomendada a sua ingestão.

Sabe-se que um dos fatores de forte influencia na eficácia do tratamento terapêutico envolvendo argilas é a matéria orgânica que está incorporada ao

peloides [30, 31]. A matéria orgânica nos peloides é principalmente derivada de bactérias e microalgas, que dão origem a processos bioquímicos. Essa situação destaca a necessidade de avaliar a composição química da matéria orgânica, fortemente influenciada pela atividade microbiana e pela disponibilidade de componentes orgânicos, a fim de fornecer alguns dados fundamentais que são úteis para entender os efeitos terapêuticos dos peloides. A matéria orgânica consiste em uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição que resultam da degradação biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade sintética de micro-organismos. Pode ser agrupada em substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não-húmicas são caracterizadas por apresentar uma composição química definida, como os polissacarídeos, aminoácidos, proteínas e ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Já as substâncias húmicas não possuem características químicas e físicas bem definidas e são divididas em ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (HU), com base em suas características de solubilidade.

No ano de 2019 foi apresentado em um congresso um estudo sobre a composição elementar da matéria orgânica que compõe a LNP [32]. Os resultados mostraram que os elementos mais comuns foram: cálcio (Ca), ferro (Fe), bromo (Br), zircônio (Zr), bário (Ba), zinco (Zn), cério (Ce) para as três frações de substâncias. Potássio (K) e rubídio (Rb) apresentam maior predominância na fração de ácidos húmicos e humina. A maior concentração de íons metálicos encontrada na fração dos ácidos húmicos demonstrou o comportamento polieletrólítico dessas substâncias, que atuam como agentes complexantes, evidenciando que uma das principais propriedades da matéria orgânica da LNP é a capacidade de formar complexos e quelatos com elementos metálicos em diferentes grupos funcionais oxigenados, como os grupos carboxílico, fenólico e carbonil, que podem solubilizar o íon metálico presente em qualquer material sedimentar inorgânico. Estes resultados indicam que esse recurso pode ser uma maneira possível de incorporar esses elementos no corpo humano durante a aplicação de LNP através da absorção da pele.

Além de uso em tratamento terapêutico e cosmético, argilas também são utilizadas na indústria farmacêutica como excipientes, lubrificantes, diluentes, ligantes, dessecantes, emulsificantes, espessantes, para mascarar sabores indesejáveis, como agente isotônico e carregador de substâncias ativas. Em todas essas aplicações é importante garantir a segurança de seu uso. Assim, em 2016 foi publicado um estudo com o objetivo de descrever a composição mineralógica e química de oito argilas, em sua forma bruta (direto do depósito) provenientes de Campos Gerais (MG) (identificada como CG na Tabela 1) e seis argilas comerciais adquiridas em loja de produtos naturais em São Paulo (SP) (identificadas como

SP na Tabela 1), bem como determinar os parâmetros radiológicos decorrentes de seu uso externo e interno, tanto para fins cosméticos quanto farmacêuticos.

Os resultados mostraram que ambas as argilas de Campos Gerais e São Paulo apresentaram concentrações em nível traço dos elementos cádmio (Cd), céσιο (Cs), antimônio (Sb), selênio (Se), tório (Th) e urânio (U) e que esses elementos foram enriquecidos nas amostras comercializadas em comparação às argilas brutas.

Apesar da grande reserva natural de peloides espalhada pelo mundo, o uso desses peloides naturais em Spas e centros terapêuticos termais, para fins cosméticos e medicinais, pode levar a um esgotamento desse recurso ao longo do tempo e isso faz com que a produção de peloides artificiais se torne cada vez mais importante. Com base nessa informação, em 2015 iniciou-se uma tese de doutorado sobre produção de peloides com uso de dois tipos de bentonitas, sendo elas, bentonita cinza (BC – Tabela 1) e bentonita verde (BV – Tabela 1). Para a produção dos peloides, as argilas foram maturadas utilizando águas minero-medicinais provenientes de Águas de Lindoia (SP), Poços de Caldas (MG) e água do mar de Peruíbe (PE). Resultados preliminares divulgados em revista eletrônica [33] em 2019 mostraram que a bentonita verde a não maturada apresentou concentrações ligeiramente maiores dos elementos európio (Eu), ferro (Fe), potássio (K), rubídio (Rb) e escândio (Sc) e concentrações muito maiores dos elementos cobalto (Co), cromo (Cr), céσιο (Cs) e zircônio (Zn) que a bentonita cinza não maturada. Os elementos arsênio (As), bromo (Br), háfnio (Hf), lutécio (Lu), antimônio (Sb), selênio (Se), samário (Sm), tântalo (Ta), térbio (Tb), tório (Th) e zircônio (Zr) aparecem em concentrações mais elevadas na bentonita cinza não maturada.

Um aumento significativo na concentração de bromo (Br) e sódio (Na) foi observado nas amostras maturadas com água do mar de Peruíbe nos dois tipos de argila. Observou-se uma leve diminuição na concentração de cálcio (Ca) nos peloides obtidos pela maturação da bentonita cinza com água de Poços de Caldas e Peruíbe e nenhuma diferença foi observada pela maturação com água de Águas de Lindoia. Nas amostras de bentonita verde, a concentração de cálcio (Ca) diminuiu após o processo de maturação com os três tipos de água.

Portanto, é notável que a maturação favorece a mudança de concentração de alguns elementos, e que após o procedimento, os valores adquiridos são concordantes com a peloides já estudados.

3. CONCLUSÕES

O uso do reator IEA-R1 do IPEN possibilitou uma grande variedade de estudos de argilas e peloides naturais e artificiais para uso medicinal e cosmético, permitindo caracterizá-los quanto a composição elementar e verificar a concentração de elementos, sejam eles tóxicos ou não, elementos terras raras, composição elementar da matéria orgânica e a disponibilidade destes elementos para possível interação com o paciente durante a aplicação cosmética ou medicinal.

Tabela 1 – Valores médios das concentrações (média \pm desvio padrão), em mg kg⁻¹, (Ca, Mg, Fe, K e Na em %), obtidos por INAA nas amostras de lama negra de Peruíbe *in natura* (LNPI), lama negra de Peruíbe maturada (LNPM), argilas naturais de Campos Gerais (CG), argilas comerciais de São Paulo (SP), matéria orgânica em ácido húmico (AC), ácido fúlvico (AF) e humina (HU) e peloides artificiais de bentonita cinza (BC) e bentonita verde (BV)

	As	Ba	Br	Ca (%)	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)
LNPI	11 \pm 4	456 \pm 163	104 \pm 39	0,6 \pm 0,2	65 \pm 17	9 \pm 3	63 \pm 19	5 \pm 2	1,1 \pm 0,3	3,2 \pm 0,9	6 \pm 4	2 \pm 2
LNPM	10 \pm 2	394 \pm 56	137 \pm 31	0,6 \pm 0,2	66 \pm 11	10 \pm 2	68 \pm 14	5 \pm 1	1,2 \pm 0,2	3,4 \pm 0,5	5 \pm 1	1 \pm 1
CG	2,1 \pm 0,9	589 \pm 537	3 \pm 2	0,3 \pm 0,2	77 \pm 41	12 \pm 14	66 \pm 38	2 \pm 1	2 \pm 2	3 \pm 1	10 \pm 4	1,3 \pm 0,5
SP	8 \pm 8	313 \pm 239	2 \pm 2	0,9 \pm 0,3	78 \pm 48	8 \pm 5	38 \pm 18	8 \pm 2	1 \pm 1	2 \pm 1	9 \pm 5	2 \pm 1,3
LNPM (AH)	3 \pm 5	36 \pm 53	1090 \pm 221	0,7 \pm 0,8	39 \pm 26	10 \pm 3	20 \pm 3	0,1 \pm 0,2	0,7 \pm 0,2	0,9 \pm 0,2		
LNPM (AF)	8 \pm 3	49 \pm 34	172 \pm 13	0,4 \pm 0,2	30 \pm 1	7,7 \pm 0,6	78 \pm 12	3,7 \pm 0,9	0,2 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	1,2 \pm 0,4	0,2 \pm 0,2
LNPM (HU)	5 \pm 0,9	413 \pm 9	87 \pm 23	0,66 \pm 0,04	31 \pm 2	5,5 \pm 0,9	40 \pm 4	3,3 \pm 0,6	0,56 \pm 0,05	2,3 \pm 0,1	5,4 \pm 0,2	0,4 \pm 0,3
BC	8,6 \pm 0,6	384 \pm 28	263 \pm 443	0,8 \pm 0,3	99 \pm 17	1,4 \pm 0,1	6 \pm 2	0,6 \pm 0,2	0,7 \pm 0,1	2,5 \pm 0,3	7 \pm 1	
BV	4 \pm 2	440 \pm 34	78 \pm 131	1,5 \pm 0,4	86 \pm 7	17 \pm 2	68 \pm 8	11 \pm 2	1,5 \pm 0,2	4,5 \pm 0,6	3 \pm 1	2,1 \pm 0,6
	La	Lu	Mg (%)	Mn	Na (%)	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Ta
LNPI	32 \pm 8	0,3 \pm 0,1	1,7 \pm 0,9	276 \pm 123	1,7 \pm 0,4	30 \pm 9	71 \pm 29	0,7 \pm 0,3	11 \pm 3	0,8 \pm 0,6	5 \pm 1	0,8 \pm 0,2
LNPM	33 \pm 5	0,27 \pm 0,05	2,1 \pm 0,9	263 \pm 39	2,6 \pm 0,8	34 \pm 9	70 \pm 14	0,7 \pm 0,2	12 \pm 2	1 \pm 0,8	5,3 \pm 0,9	0,7 \pm 0,1
CG	51 \pm 50	0,5 \pm 0,4			1109 \pm 1620	46 \pm 40	49 \pm 42	0,2 \pm 0,1	13 \pm 7	0,3 \pm 0,1	11 \pm 11	
SP	39 \pm 20	0,5 \pm 0,2			3055 \pm 2872	39 \pm 23	104 \pm 57	1,6 \pm 0,6	10 \pm 4	1,3 \pm 0,6	7 \pm 4	
LNPM (AH)	18 \pm 4	0,13 \pm 0,02			13 \pm 8	16 \pm 4	0,5 \pm 0,8	0,1 \pm 0,1	0,15 \pm 0,05		2,8 \pm 0,7	0,1 \pm 0,1
LNPM (AF)	11,4 \pm 0,9	0,08 \pm 0,005			4,1 \pm 0,4	7 \pm 9	36 \pm 5	0,5 \pm 0,1	13,3 \pm 0,5	0,16 \pm 0,2	3,04 \pm 0,2	0,2 \pm 0,1

LNPM (HU)	20 ± 1	0,17 ± 0,01			1,4 ± 0,1	19 ± 4	76 ± 7	0,6 ± 0,1	7,2 ± 0,3	0,3 ± 0,3	2,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1
BC	49 ± 8	0,6 ± 0,1			3 ± 2	47 ± 9	16 ± 4	1,2 ± 0,2	6 ± 1	1,4 ± 0,3	16 ± 5	2,5 ± 0,3
BV	45 ± 6	0,32 ± 0,03			1 ± 2	37 ± 2	202 ± 20	0,4 ± 0,3	17 ± 2		7,3 ± 0,8	1,1 ± 0,3
	Tb	Th	Ti	U	V	Yb	Zn	Zr				
LNPI	0,5 ± 0,1	10 ± 3	2612 ± 2148	4 ± 1	71 ± 24	1,6 ± 0,4	81 ± 34	298 ± 149				
LNPM	0,5 ± 0,2	9 ± 1	1924 ± 1948	3,5 ± 0,8	70 ± 22	1,6 ± 0,3	91 ± 21	267 ± 105				
CG	1 ± 1	6 ± 3		2 ± 1		3 ± 2	311 ± 160					
SP	1 ± 1	15 ± 6		4 ± 1		3 ± 1	161 ± 77					
LNPM (AH)	0,4 ± 0,2	0,05 ± 0,08		3,4 ± 2,4		0,7 ± 0,2	69 ± 14	84 ± 88				
LNPM (AF)	0,2 ± 0,1	15,5 ± 0,8		6,6 ± 0,5		0,69 ± 0,04	30 ± 24	95 ± 95				
LNPM (HU)	0,3 ± 0,1	7 ± 0,2		2,6 ± 0,3		0,9 ± 0,1	44 ± 4	143 ± 79				
BC	1,4 ± 0,3	39 ± 7		13 ± 2		3,3 ± 0,4	93 ± 9	288 ± 40				
BV	0,6 ± 0,2	16 ± 1		5,4 ± 0,8		1,7 ± 0,1	165 ± 67	180 ± 80				

REFERÊNCIAS

1. LEGIDO, J. L.; MEDINA, C.; LOURDES MOURELLE, M.; CARRETERO, M. I.; Pozo, M. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, v. 36, p. 148-160, 2007.
2. KARAKAYA, M. Ç.; DOĞRU, M.; KARAKAYA, N.; VURAL, H. C.; KULUÖZTÜRK, F.; BAL, S. Ş. Radioactivity concentrations and dose assessments of therapeutic peloids from some turkish spas. *Clay Miner.*, v. 50, p. 221-232, 2015.
3. CARIDAD, V.; ZÁRATE, J. M. O.; KHAYET, M.; LEGIDO, J. L. Thermal conductivity and density of clay pastes at various water contents for pelotherapy use. *Appl. Clay Sci.*, v. 93-94, p. 23-27, 2014.
4. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V.; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.; CARRETERO, M. I.; DELGADO, R. Physical properties of peloids prepared with medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Appl. Clay Sci.*, v. 135, p. 465-474, 2017.

5. VENIALE, F.; BARBERIS, E.; CARCANGIU, G.; MORANDI, M.; SETTI, M.; TAMANINI, M.; TESSIER, D. Formulation of muds for pelotherapy: effects of “Maturation” by different mineral waters. *Appl. Clay Sci.*, v. 25, p. 135-148, 2004.
6. CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; TAMANINI, M. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Appl. Clay Sci.*, v. 16, p. 117-124, 2000.
7. CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; TAMANINI, M. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl. Clay Sci.*, v. 16, p. 125-132, 2000.
8. FERRAND, T.; YVON, J. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, v. 6, p. 21-38, 1991.
9. SUMMA, V.; TATEO, F. Geochemistry of two peats suitable for medical uses and their behaviour during leaching. *Appl. Clay Sci.*, v. 15, p. 477-489, 1999.
10. GOMES, C. S. F.; SILVA, J. B. P. Minerals and clay minerals in medical geology. *Appl. Clay Sci.*, v. 36, p. 4-21, 2007.
11. REBELO, M.; ROCHA, F.; FERREIRA, E. S. Mineralogical and physicochemical characterization of selected Portuguese Mesozoic-Cenozoic muddy/clayey raw materials to be potentially used as healing clays. *Clay Miner.*, v. 45, p. 229-240, 2010.
12. REBELO, M.; VISERAS, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; ROCHA, F.; FERREIRA DA SILVA, E. Characterization of portuguese geological materials to be used in medical hydrology. *Appl. Clay Sci.*, v. 51, p. 258-266, 2011.
13. REBELO, M.; VISERAS, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; ROCHA, F.; FERREIRA DA SILVA, E. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected portuguese geological materials. *Appl. Clay Sci.*, v. 52, p. 219-227, 2011.
14. CASÁS, L. M.; LEGIDO, J. L.; POZO, M.; MOURELLE, L.; PLANTIER, F.; BESSIERES, D. Specific heat of mixtures of bentonitic clay with sea water or distilled water for their use in thermotherapy. *Thermochim. Acta*, v. 524, p. 68-73, 2011.
15. CASÁS, L. M. *et al.* Thermal behavior of mixtures of bentonitic clay and saline solutions. *Appl. Clay Sci.*, v. 72, 2013.

16. ZÁRATE, J. M. O.; HITTA, J. L.; KHAYET, M.; LEGIDO, J. L. Measurement of the thermal conductivity of clays used in pelotherapy by the multi-current hot-wire technique. *Appl. Clay Sci.*, v. 50, p. 423-426, 2010.
17. CARRETERO, M. I.; POZO, M.; SÁNCHEZ, C.; GARCÍA, F. J.; MEDINA, J. A.; BERNABÉ, J. M. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, v. 36, p. 161-173, 2007.
18. CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; FRAIOLI, A.; LAGANA, A.; MARINO, A.; MESSINA, B. Instrumental multiparametric study of the maturing of therapeutic muds of some italian spas. *Thermochim. Acta*, v. 157, p. 377-393, 1990.
19. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V.; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.; DELGADO, R. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal mineral waters from Lanjarón spa (Granada, Spain). *Appl. Clay Sci.*, v. 80-81, p. 107-116, 2013.
20. GÁMIZ, E.; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V.; DELGADO, G.; DELGADO, R. Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids. *Appl. Clay Sci.*, v. 46, p. 117-123, 2009.
21. QUINTELA, A.; TERROSO, D.; ALMEIDA, F. P. S.; REIS, P.; MOURA, A.; CORREIRA, A.; FERREIRA DA SILVA, E.; FORJAZ, V.; ROCHA, V. Geochemical and microbiological characterization of some azorean volcanic muds after maturation. *Res. J. Chem. Environ.*, v. 14, p. 66-74, 2010.
22. QUINTELA, A.; TERROSO, D.; SILVA, E. F.; ROCHA, F. Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Miner.*, v. 47, p. 441-451, 2012.
23. SÁNCHEZ, C. J.; PARRAS, J.; CARRETERO, M. I. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitic-smectitic clays for pelotherapy. *Clay Miner.*, v. 37, p. 457-463, 2002.
24. TATEO, F. *et al.* Short-term and long-term maturation of different clays for pelotherapy in an alkaline-sulphate mineral water (Rapolla, Italy). *Appl. Clay Sci.*, v. 50, p. 503-511, 2010.
25. TORRECILHA, J. K. *Extração sequencial aplicada à lama negra de Peruíbe*. 2014. 141 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/D.85.2014.tde-18122014-112107.

26. TORRECILHA, J. K.; PONCIANO, R.; SILVA, P. S. C. Elementary concentration of Peruíbe black mud by Neutron Activation Analysis. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 24-29 nov. 2013, Recife–PE. *Proceedings* [...]. São Paulo: ABEN, 2013. p. 12.
27. SILVA, P. S. C.; TORRECILHA, J. K.; GOUVEA, P. F. M.; MÁDUAR, M. F.; OLIVEIRA, S. M. B.; SCAPIN, M. A. Chemical and radiological characterization of Peruíbe black mud. *Appl. Clay Sci.*, v. 118, 2015.
28. TORRECILHA, J. K.; CARVALHO, L. P.; GOUVEA, P. F. M.; SILVA, P. S. C. Rare earth elements behavior in Peruíbe black mud. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 4-9 out. 2015, São Paulo–SP. *Proceedings* [...]. 2015. p. 11.
29. GOUVÊA, P. F. M. *Avaliação clínica em pacientes portadores de osteoartrite, tratados com a lama negra de Peruíbe, caracterização química, radiológica e estabelecimento de protocolos de boas práticas para a obtenção e uso deste peloide*. 2018. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/T.85.2018.tde-10052018-111413.
30. GOMES, C.; CARRETERO, M. I.; POZO, M.; MARAVER, F.; CANTISTA, P.; ARMIJO, F.; LEGIDO, J. L.; TEIXEIRA, F.; RAUTUREAU, M.; DELGADO, R. Peloids and pelotherapy: historical evolution, classification and glossary. *Appl. Clay Sci.*, v. 75-76, 2013.
31. POZO, M.; CARRETERO, M. I.; MARAVER, F.; POZO, E.; GÓMEZ, I.; ARMIJO, I. F.; RUBÍ, J.; ANTONIO, M. Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: A comparative study. *Appl. Clay Sci.*, v. 83-84, p. 270-279, 2013.
32. SOUFIA, L. B.; SILVA, P. S. C. Determination of mineral elements and traces present in the fractions of the humic substances of Peruíbe black mud. In: 9th INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Proceedings* [...]. 2019. p. 13.
33. TORRECILHA, J. K.; LAZZERINI, F. T.; SILVA, P. S. C. Bentonite and montmorillonite maturation with Águas de Lindoia, Peruíbe and Poços de Caldas waters. *Brazilian J. Radiat. Sci.*, v. 7, p. 1-16, 2019.

ESTUDO DE AMOSTRAS DE INTERESSE NAS ÁREAS DO MEIO AMBIENTE E DA SAÚDE UTILIZANDO O REATOR NUCLEAR IEA-R1

Mitiko Saiki

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

RESUMO

Nesta revisão são apresentados os principais trabalhos desenvolvidos para aprimoramento e aplicações de técnicas analíticas nucleares ao estudo de amostras de interesse nas áreas do meio ambiente e da saúde. Aplicando a análise por ativação com nêutrons seguida de separação radioquímica (RNAA) e medições usando detectores de cintilação de iodeto de sódio foram determinados elementos poluentes coletados em filtros de papel. Os traçadores radioativos foram utilizados para estudo de formação de complexos, no desenvolvimento de métodos de separação radioquímica de elementos interferentes nas análises e na determinação da abrasividade de materiais dentários. Com o advento dos detectores de alta resolução de Ge, de microcomputadores e de softwares para análise de espectros gama surgiram novas perspectivas para aplicações da análise instrumental por

ativação com nêutrons (INAA) com a possibilidade de uma análise multielmentar nos mais variados tipos de matrizes. Foram realizadas análises de biomonitores da poluição aérea para identificação de fontes poluidoras e estudo da correlação entre os elementos poluentes e doença das populações. Na área da saúde, foram obtidos resultados de um grande número de amostras de tecidos (cérebro, pulmão, osso, soro sanguíneo, cabelos, dentes) de humanos para o estudo de doenças, de materiais dentários, de produtos farmacêuticos (plantas medicinais, medicamentos sintéticos) e de amostras de nanopartículas. Os aspectos positivos que resultaram do desenvolvimento destas pesquisas foram a renovação e o crescimento de conhecimentos que reverteram na minha formação de uma pesquisadora e formadora de recursos humanos.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização de amostras de interesse nas investigações das áreas da saúde e do meio ambiente por meio de técnicas nucleares constitui uma das aplicações mais relevantes dos reatores nucleares de pesquisa. Dentre os diversos temas de pesquisa desenvolvidos com o uso do reator IEA-R1 estão os trabalhos que mostram o crescente aprimoramento de conhecimentos no campo de aplicações de técnicas nucleares e da qualidade dos dados obtidos nas análises dos mais variados tipos de matrizes. Além disso, convém ressaltar dos resultados gerados com a utilização do reator IEA-R1 tanto no desenvolvimento para trabalhos de publicação, na realização de pesquisas de cooperação e no desenvolvimento de temas de dissertações e teses que resultaram na formação de recursos humanos especializados no campo nuclear.

Este trabalho apresenta uma breve revisão dos principais trabalhos desenvolvidos pela autora por meio do uso de traçadores radioativos, análise por ativação com separação radioquímica (RNAA) e análise instrumental por ativação com nêutrons (INAA).

2. PESQUISAS DESENVOLVIDAS NA ÁREA DO MEIO AMBIENTE E SAÚDE

Nesta revisão os trabalhos desenvolvidos são apresentados divididos em dois grupos:

- análise por ativação com nêutrons com separação radioquímica (RNAA) juntamente com as aplicações de traçadores radioativos;

- análise instrumental por ativação com nêutrons (INAA), sendo que este último de INAA foi subdividido em aplicações na área ambiental e da saúde.

2.1. Análise por Ativação com Nêutrons com Separação Radioquímica (RNAA) e Aplicações de Traçadores Radioativos

Nos anos de 1970 a RNAA foi aplicada para determinação As, Br, Hg, Sb e Se em material particulado do ar coletado em filtros [1]. As medições das atividades gama após separação radioquímica foram feitas usando analisadores multicanais acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl). A qualidade destes resultados foi avaliada pelo rendimento químico determinado usando traçadores radioativos. Os dados obtidos apresentaram sensibilidade, entretanto o equipamento de contagem disponível era muito simples sendo necessário empregar procedimentos trabalhosos e demorados para separar os radionuclídeos de interesse de todas as atividades interferentes.

Os traçadores radioativos foram aplicados no estudo da formação de complexos entre lantanídeos e tetraciclina bem como foram verificadas as possibilidades de separação de diversos elementos usando este complexante. Empregando a extração com solventes dos complexos de tetraciclina e lantanídeos, foi estudada a formação de complexos mononucleares e determinadas as constantes de constantes de estabilidade dos complexos [2]. Usando traçadores radioativos foi verificada a possibilidade de separação entre Zn e Sc, U e Np e do U de elementos de terras raras, Th de Pa e Ba [3].

Os traçadores radioativos foram também utilizados no estudo de determinações de elementos tóxicos Ni e Pb que não apresentam características nucleares favoráveis para INAA pelo método chamado de radioareagente. Este método consiste em medir a atividade do traçador deslocado do complexo de EDTA marcado com o elemento de interesse para determinação [4,5]. Uma das vantagens dos métodos radioreagentes é a possibilidade de sua aplicação mesmo em laboratórios que não dispõem de reatores nucleares, pois o fornecimento de traçadores é suficiente para analisar um número grande de amostras ambientais.

Um trabalho de grande interesse desenvolvido não só na área de odontologia, mas também na indústria de cremes dentais, foi sobre a aplicação do método traçador ^{32}P na determinação da abrasividade de dentifrícios e agentes abrasivos utilizados na produção de dentifrícios [6] e também na avaliação do desgaste da dentina pelos materiais restauradores [7].

2.2. Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons (INAA)

Com o advento dos detectores de alta resolução, microcomputadores, softwares mais aprimorados para análise de espectros e não necessidade da etapa da dissolução de amostras irradiadas, os elementos químicos presentes numa amostra passaram a ser identificados pela meia-vida e a energia dos raios gama dos radionuclídeos formados. Desta maneira a RNAA passou a ser utilizada para obtenção de dados mais exatos e precisos quando o elemento não poderia ser determinado instrumentalmente.

Com as novas perspectivas para aplicações da INAA e a possibilidade de uma análise multielementar e a possibilidade do controle dos resultados pelas análises de materiais de referência certificados (MRC), esta técnica foi aplicada nos mais variados tipos de matrizes dentre eles as amostras de interesse na área do meio ambiente e da saúde.

2.2.1. Aplicações da INAA em estudos de interesse ambiental

Para avaliar os potenciais riscos decorrentes da poluição atmosférica eram realizadas análises físico-químicas que fornecem dados da qualidade do ar no tempo da medição. Porém com o conhecimento da relação existente entre os poluentes do ar e os elementos acumulados nos biomonitorios, a INAA tornou uma técnica bastante adequada para as pesquisas do meio ambiente, possibilitando análise de um grande número de amostras sem a necessidade de dissolução da amostra.

Conseqüentemente a aplicação de biomonitorios (líquens, cascas de árvores e folhas de plantas superiores, tecidos de animais) tornou se bastante popular devido à vantagem de monitoramento de poluentes acumulados a um longo período de tempo e em extensas áreas geográficas. Saiki e colegas [8] aplicaram a INAA no estudo da variabilidade das concentrações de elementos acumulados no biomonitor *Canoparmelia texana* coletado com diferentes tempos de exposição em distintos pontos de amostragens. Para escolha de espécie apropriada para biomonitoramento, Coccaro e colegas [9] aplicaram a INAA na análise de *C. texana*, *C. caroliniana*, *Parmotrema tinctorum*, *Parmotrema sancti-angeli* e *Usnea*. A espécie *C. texana* aplicada no biomonitoramento do município de Santo André da Região Metropolitana de São Paulo indicou que as amostras da Estação Capuava e Escola Estadual José H. de Paula apresentam as mais elevadas concentrações de vários elementos [10].

Fuga e colegas [11] monitorando os poluentes atmosféricos pela análise de líquen *C. texana* da Região Metropolitana de São Paulo verificaram altas

concentrações de Ba e Mn nas vizinhanças de uma indústria petroquímica e de Co em São Miguel Paulista devido a sua emissão de uma indústria metalúrgica. Ferreira e colegas [12] verificaram concentrações mais altas de As, Ca, Co, Cr, Fe, Hf, Sb e Th em amostras da espécie *C. texana* coletadas na cidade industrial de São Mateus do Sul, PR, Brasil do que daquelas coletadas numa área limpa da Mata Atlântica, SP devido provavelmente às emissões de indústrias de cerâmica e de xisto de óleo.

Saiki e colegas [13] analisaram *C. texana* coletada em diversos pontos da cidade de São Paulo e verificaram há uma associação entre as concentrações determinados elementos neles presentes com a taxa de mortalidade devido às doenças cardio-respiratórias.

Com relação ao uso de plantas superiores no biomonitoramento da poluição aérea tem se o trabalho de Sumita e colegas [14] que avaliaram a possibilidade do uso da *Tradescantia pallida* no monitoramento da poluição aérea. Para isso esta espécie foi cultivada em vasos e exposta em pontos considerados altamente poluídos da cidade de São Paulo nos bairros de Congonhas e Cerqueira Cesar e em um ponto da região considerada limpa em Caucaia do Alto, SP. A análise multielementar da *T. pallida* indicou a potencialidade do seu uso como acumulador de poluentes aéreos. Em outro trabalho, a planta *T. pallida* foi analisada para estabelecer um protocolo adequado para amostragem e tratamento destas amostras para biomonitoramento da poluição ambiental [15].

Zampiere e colegas [16] aplicaram a INAA na avaliação do acúmulo de minerais em *Aechmea blanchetiana* (Bromeliaceae) cultivadas *in vitro* em meios contaminados de Zn para determinação dos índices de translocação de Ca, Co, Fe, K e Zn e verificaram que a espécie apresenta tolerância a altos níveis de Zn, possibilitando a sua aplicação no biomonitoramento de áreas contaminadas de Zn.

Para biomonitoramento de alumínio em cascas de árvores, Noyori e colegas [17] demonstraram a aplicabilidade da INAA na quantificação do Al em cascas de arvores contendo Si e P que interferem na determinação de Al. Santos e colegas [18] estudaram diferenças de acúmulo de elementos poluentes com a porosidade da casca, diâmetros do tronco das árvores e espessura da camada superficial da casca utilizada para análise.

Além do uso de plantas como biomonitores, fígados da Garça Branca Grande (*Ardea alba*) foram analisados na avaliação da contaminação na Região Metropolitana de São Paulo e foi verificado que os teores diversos elementos estão mais elevados ou dentro da faixa de valores da literatura para aves de regiões contaminadas [19,20].

2.2.2. Aplicações de INAA em estudos de interesse na área da saúde

Com o aperfeiçoamento das técnicas analíticas e o conhecimento da função dos elementos químicos nos organismos humanos, INAA vem sendo aplicada para estudo da correlação existente dos teores de elementos com as doenças humanas. Os tipos de matrizes analisados foram os tecidos ou fluidos biológicos e produtos consumidos pelos indivíduos.

Dentre as pesquisas sobre elementos químicos em tecidos humanos, tem se a de cabelos de pacientes de uma clínica médica cujos valores obtidos foram comparados com os de grupo controle [21] e os de cabelos de idosos saudáveis que foram comparados com os valores estabelecidos pelos laboratórios clínicos ou dados da literatura [22].

A INAA foi também aplicada na análise de ossos humanos para uma comparação com os valores da literatura. Os elementos determinados foram Br, Ca, Cl, Cs, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, P, Rb, Sr e Zn. O P foi determinado pela medida da atividade beta do ^{32}P no detector Geiger Muller [23].

Na área da saúde odontológica, a INAA foi aplicada no estudo de dentes humanos por meio das análises de dentes de leite, permanentes e da dentina e esmalte individualmente [24]. Posteriormente foi feita uma comparação entre os teores de elementos presentes nos esmaltes e dentinas bem como entre dentes cariados e sem cáries [25].

Na INAA de amostras de tecido pulmonar de grupo de mineradores da usina de carvão e de um grupo controle foi verificado que elementos Sc, Hf, Th, U e lantanídeos da poeira da mina de carvão são retidos nos pulmões dos mineradores [26].

Com relação às análises de sangue humano, esta análise requer cuidados especiais na sua coleta e estocagem, entretanto ela é considerada como uma matriz bastante adequada para diagnose de doenças devido à possibilidade de obter amostras de um grande grupo de populações. Além disso, estas determinações não levam apenas ao conhecimento do papel que eles desempenham no metabolismo humano, mas também permite estabelecer uma base importante para a diagnose de doenças e intoxicações. Saiki e colegas [27] aplicaram a INAA na análise de soro sanguíneo de uma população de idosos saudáveis para um estudo comparativo com os valores os valores utilizados nas clínicas bem como para avaliar as diferenças nos teores dos elementos entre distintas faixas etárias e gêneros. Em outro trabalho, Saiki e colegas [28] avaliaram a correlação existente entre elementos presentes no soro sanguíneo e os parâmetros bioquímicos e hematológicos do sangue.

No estudo de doenças neurodegenerativas, uma das hipóteses que têm ganhado considerável atenção é o envolvimento da toxicidade dos elementos traço. Assim, alterações nas concentrações dos elementos traço têm sido correlacionadas com desordens degenerativas neurológicas e a homeostase dos metais no cérebro tornando importante tanto para o funcionamento quanto para a prevenção de doenças cerebrais, uma vez que o cérebro é um órgão no qual se concentram diversos elementos. Leite e colegas [29] e Saiki e colegas [30] mostraram que há diferença entre as concentrações de elementos em diferentes partes do cérebro (hipocampo, frontal, temporal, occipital, parietal e cerebelo) para uma população normal e para indivíduos com declínio cognitivo.

Dentre amostras de interesse na área da saúde os produtos farmacêuticos incluindo os fármacos sintéticos, fitoterápicos e plantas medicinais vêm sendo analisados aplicando a INAA O estudo da composição elementar destes produtos merece especial atenção uma vez que muitos deles são comercializados sem a apresentação da prescrição médica em feiras livres, lojas de produtos naturais e podem conter elementos tóxicos ou elementos essenciais em quantidades não concordantes com as das bulas.

Vaz e colegas [31] determinaram Br, Ca, Cl, Cs, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Rb e Zn em extratos de plantas medicinais aplicando INAA e os elementos Hg e Se pela RNAA para identificação e de compostos responsáveis pelo efeito terapêutico das plantas. Yamashita e colegas [32] verificaram que há diferenças entre as três espécies da planta medicinal do gênero *Casearia* com relação às suas concentrações de elementos Cl, Co, Cs, Cr, La, Mn, Na e Sc indicando uma possível diferença também nos seus efeitos farmacológicos. Também Moreira e colegas [33] analisaram ervas medicinais (*Ginseng*, *Gingo biloba*, *Centella asiática*, *Amoreira* e *Aloe vera*) de diferentes procedências e idades das plantas para estudo da relação entre o conteúdo elementar e seus efeitos terapêuticos.

Dentre os trabalhos sobre análise de medicamentos sintéticos, as concentrações de Br, Ca, Co, Cr, Fe, K, La, Na, Sc e Zn foram determinadas em nove amostras de aspirina comercializados na cidade de São Paulo e comparados com os valores da literatura [34].

Aplicando a INAA os elementos Br, Ca, Cl, K, Mg, Na, Rb, Se e Zn foram determinados em venenos de três espécies de serpentes (*jararacuçu*, *cascavel* e *jararaca*) para o conhecimento do papel dos elementos na sua ação farmacológica [35] e em venenos de três subespécies *de cascavel* para avaliar as suas atividades biológicas [36].

Recentemente Paes e colegas [37] sintetizaram, para aplicações biomédicas, as nanopartículas de óxido de ferro recobertas com óleo de açaí e empregaram a INAA na determinação de ferro.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Esta revisão fornece uma visão das publicações desenvolvidas por meio do uso do reator nuclear IEA-R1 no estudo de amostras de importância na área da saúde e meio ambiente. A técnica analítica nuclear de ativação com nêutrons é uma importante ferramenta para quantificação de elementos e os dados obtidos mostram a evolução na sua qualidade bem como o crescimento de suas aplicações em temas de pesquisa de atualidade. Devido à alta sensibilidade, precisão e exatidão dos resultados a INAA pode ser considerada como uma das técnicas de melhor escolha para quantificação de um grande número de elementos nos vários tipos de matrizes. Assim os aspectos mais positivos que resultaram do desenvolvimento destas pesquisas foram o crescimento de conhecimentos que reverteram na minha formação de pesquisador e da formação de recursos humanos especializados.

AGRADECIMENTOS

À Fundação à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. MIYAMARU, M.; LIMA, F.W. Aplicação do método de análise por ativação à determinação de poluentes atmosféricos. *Rev Bras Tecnol*, v. 4, p.133-140, 1973.
2. SAIKI, M.; LIMA, F.W. Determination of the stability constants for the complexes of rare earth elements and tetracycline. *J Radioanal Chem*, v. 36, p.435-450, 1977.
3. SAIKI, M.; NASTASI, M. J. C.; LIMA, F. W. Use of tetracycline as complexing agent in radiochemical separations. *J Radioanal Chem*, v. 64, p. 83-116, 1981.
4. MAZZILLI, B.; SAIKI, M. Uso de traçadores radioativos em reações químicas: deslocamento de complexos zinco-níquel com determinação quantitativa de níquel. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1983-1984, Rio de Janeiro-RJ. *Anais [...]*. v. 34-35, n. 1-4, p. 117-124.

5. FIGUEIREDO, A. M.; SAIKI, M.; LIMA, F. W. Application of the radioreagent method for trace determination of lead. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 88, p. 241-257, 1985.
6. CAMARGO, L. M. C. *et al.* Evaluation of the precision in the dentifrice abrasivity measurements obtained by a radiotracer method. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 249, p.487- 489, 2001.
7. ADACHI, L. K.; SAIKI, M.; CAMPOS, T. N. An *in vitro* investigation of human enamel wear by restorative dental materials. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 249, p.465-468, 2001.
8. SAIKI, M. *et al.* Determination of trace elements in lichens by instrumental neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 217, p.111-115, 1997.
9. COCCARO, D. M. D. *et al.* Evaluation of trace element in different species of lichens by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 244, p.141-145, 2000.
10. SAIKI, M. *et al.* Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo André municipality, São Paulo, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 273, p. 543-547, 2007.
11. FUGA, A. *et al.* Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. *Environ Pollut*, v. 151, p. 334-340, 2008.
12. FERREIRA, A. B. *et al.* Elemental composition evaluation in lichens collected in the industrial city of São Mateus Sul, Paraná, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 291, p. 71-76, 2012.
13. SAIKI, M. *et al.* Correlation study of air pollution and cardio-respiratory diseases through NAA of an atmospheric pollutant biomonitor. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 299, p. 773-779, 2014.
14. SUMITA, N. M. *et al.* *Tradescatia pallida* cv. *purpurea* boom in the characterization of air pollution by accumulation of trace elements. *J Air Waste Manag Assoc*, v. 53, p. 574-579, 2003.
15. SAIKI, M.; ALVES, E. R. INAA applied to *Tradescantia pallida* plant study for environmental pollution monitoring. *Czechoslovak J Phys*, v. 53, p. A189-A193, 2003.
16. ZAMPIERE, M. C. T. *et al.* Acúmulo de minerais em *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B. Smith (Bromeliaceae), contaminadas com zinco em cultivo *in vitro*. *Hoehnea*, v. 39, p. 379-385, 2012.

17. NOYORI, A.; SAIKI, M.; SOARES, G. S. Aluminum determination by instrumental neutron activation analysis in tree barks. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 314, p. 935-940, 2017.
18. SANTOS, E. C. *et al.* A study on tree bark samples for atmospheric pollution monitoring. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2019, Santos-SP. *Proceedings* [...], 2019. p. 856-866. Sigla do evento: INAC.
19. SILVA, R. C. A.; SAIKI, M. Concentrations of trace elements in livers of the Great Egret (*Ardea alba*) from the metropolitan region of São Paulo, SP, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 291, p. 119-122, 2012.
20. SILVA, R. C. A. *et al.* The great (*Ardea alba*) as a biomonitor of trace element contamination in the São Paulo Metropolitan Region, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 319, p. 447-458, 2018.
21. SAIKI, M. *et al.* Determination of trace elements in human head hair by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 26, p. 25-28, 1998.
22. SAIKI, M. *et al.* Determination of trace elements in scalp hair of an elderly population by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 276, p. 53-57, 2008.
23. SAIKI, M. *et al.* Instrumental neutron activation analysis of rib bone samples, and of bone reference materials. *Biol Trace Elem Res*, v. 71-72, p. 41-46, 1999.
24. SOARES, M. A. B.; ADACHI, E. M.; SAIKI, M. INAA of enamel and dentine samples of a group of children and adults. A comparative study. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 276, p. 49-52, 2008.
25. SAIKI, M.; ADACHI, L. K.; ADACHI, E. M. Elemental comparison in sound and carious human teeth by instrumental neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 282, p. 29-32, 2009.
26. SAIKI, M.; SALDIVA, P. H. N.; ALICE, S. H. Evaluation of trace elements in lung samples from coal miners using neutron activation analysis. *Biol Trace Elem Res*, v. 71-72, p. 291-297, 1999.
27. SAIKI, M. *et al.* Trace element contents in serum of healthy elderly population of metropolitan São Paulo area in Brazil. *J Trace Elem Med Biol*, v. 21, p. 70-73, 2007.
28. SAIKI, M. *et al.* Evaluation of serum trace element, biochemical and hematological data of a healthy elderly group residing in São Paulo city, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 281, p. 107-111, 2009.

29. LEITE, R. P. P. *et al.* Determination of trace elements in human brain tissues using neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 278, p. 581-584, 2008.
30. SAIKI, M. *et al.* Trace element concentrations differences in regions of human brain by INAA. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 296, p. 267-272, 2013.
31. VAZ, S. M. *et al.* Neutron activation analysis of medicinal plant extracts. *J. Radioanal Nucl Chem*, v. 195, p. 185-191, 1995.
32. YAMASHITA, C. I. *et al.* Characterization of trace elements in *Casearia* medicinal plants by neutron activation analysis. *Appl Rad Isot*, v. 63, p. 841-846, 2005.
33. MOREIRA, H. S. *et al.* Elemental composition of herbal medicines sold over-the counter in São Paulo city, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 290, p. 615-621, 2011.
34. MIYOSHI, E. K.; SAIKI, M. Trace element impurity determinations in aspirin tablets by INAA. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 280, p. 299-301, 2009.
35. SAIKI, M. *et al.* Analysis of brazilian snake venoms by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 151, p. 271-276, 1991.
36. LAPORTA-FEREIRA, I. L. *et al.* Comparative analyses of inorganic elements in venoms from three subspecies of *Crotalus durissis* from Brazil. *J Nat Toxins*, v. 6, p.103-110, 1997.
37. PAES, S. C. *et al.* Açai oil as an alternative in the synthesis and coating of iron oxide nanoparticles. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2019, Santos-SP. Proceedings [...]*, 2019. p. 2437-2442. Sigla do evento: INAC.

CARACTERIZAÇÃO MULTIELEMENTAR DE ALIMENTOS E DIETAS REGIONAIS EMPREGANDO A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVACÃO COM NÊUTRONS

V. A. Maihara

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

RESUMO

Durante as últimas décadas, a crescente demanda por segurança alimentar tem estimulado pesquisas sobre o risco associado ao consumo de alimentos contaminados por pesticidas, elementos tóxicos e /ou toxinas. Por outro lado, também há a preocupação de saber se os alimentos de uma determinada dieta estão suprindo a ingestão de elementos nutricionalmente importantes para a saúde. Desde 1982, o Laboratório de Análise por Ativação tem realizado pesquisas na área nutricional e tem empregado os métodos de Análise por Ativação com Nêutrons, Espectrometria Gama, Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Emissão Atômica para avaliar os teores de elementos essenciais (Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Fe, K, I, Na, Se e Zn), tóxicos (As, Cd, Hg e Pb) e de radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th presentes em diversos alimentos e em dietas

de grupos populacionais de crianças, estudantes, trabalhadores e de cidade como São Paulo e Poços de Caldas.

1. INTRODUÇÃO

A segurança alimentar é uma das principais preocupações em todo o mundo. Durante as últimas décadas, a crescente demanda por segurança alimentar tem estimulado pesquisas sobre o risco associado ao consumo de alimentos contaminados por pesticidas, elementos tóxicos e/ou toxinas. A necessidade de dietas saudáveis e de boa qualidade requer a capacidade de detectar a presença desses possíveis contaminantes, bem como conhecer a composição dos elementos nutricionalmente importantes nos alimentos mais consumidos por uma população.

Desse modo, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de técnicas analíticas têm aumentado, substancialmente, o conhecimento do papel dos nutrientes na saúde humana. Sabe-se que os nutrientes podem se tornar limitantes pelo consumo de dietas inadequadas e também pelo desequilíbrio ambiental, que acarreta um aumento da concentração dos elementos nocivos.

Em 1982, os estudos sobre os teores de elementos essenciais e tóxicos em alimentos foram iniciados com a dissertação de mestrado de V. A. Maihara, cujo título foi *Aplicação do método de Análise por Ativação com Nêutrons à determinação multielementar de amostras de alimentos*, defendida em 1985 [1]. A partir desse estudo foram iniciados inúmeros projetos de pesquisas com a finalidade de aplicar o método para a análise de diversos alimentos importantes, assim como estudar dietas de diversos grupos populacionais brasileiros.

Além dos estudos de dietas, o grupo do LAN analisou diversos alimentos, que podem ser considerados como bioindicadores do meio ambiente, como cogumelos e algas marinhas. Outros importantes trabalhos de destaque foram a determinação de elementos essenciais e tóxicos em amostras de colostro de leite materno e amostras de alimentos infantis industrializados. Outra contribuição relevante desenvolvida pelo grupo nessa área foi a produção de um material de referência de tecido de peixe, que teve o apoio institucional da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA).

Esses estudos foram realizados em colaboração com grupos de pesquisas de outras instituições, como o Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, as Divisões de Bromatologia e de Equipamentos Especializado do Instituto Adolfo Lutz/SP, do Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL/Campinas),

Hospital das Clínicas da USP/SP e Agência Internacional de Energia Atômica, IAEA/Viena. Muitos desses estudos foram desenvolvidos como parte das Dissertações e Teses dos alunos de pós-graduação de Mestrado e Doutorado do Curso de Pós-graduação do Ipen-CNEN/SP.

A seguir serão descritos alguns desses estudos realizados nesses 35 anos no Laboratório de Ativação na área de nutrição aplicando, principalmente, a metodologia de Ativação com Nêutrons.

2. ESTUDOS SOBRE A COMPOSIÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E TÓXICOS EM ALIMENTOS

2.1. Aplicação do método de Análise por Ativação com Nêutrons à determinação multielementar de alimentos da dieta da população brasileira: leite em pó, pão francês, arroz e milho

Os objetivos desses estudos foram estabelecer a composição de elementos essenciais de diferentes alimentos básicos, que fazem parte da dieta da população brasileira, pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). Desse modo, contribuir com dados para a Tabela de composição nutricional de alimentos brasileiros. As concentrações dos elementos As, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, I, Mg, Mn, Na, Rb, Se e Zn foram determinadas nas amostras de alimentos por INAA. Além desse método foi aplicado o método de Ativação com separação radioquímica, que permitiu a determinação dos elementos Hg, Cd, Cu e La. Os resultados foram publicados em artigos [1-4].

2.2. Estudo da composição mineral e dos elementos traço essenciais em amostras de leite e derivados por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido e Análise por Ativação com Nêutrons

A importância do trabalho para a saúde pública deve-se ao fato do leite ser um dos principais alimentos consumidos principalmente por crianças nos primeiros anos de vida. Dessa maneira torna-se fundamental o desenvolvimento de metodologias que permitam verificar a qualidade da composição mineral desse alimento e de seus derivados, sob o ponto de vista nutricional e toxicológica. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e o aprimoramento dos métodos de análise dos minerais e elementos traço essenciais em leites e derivados. Foram utilizados os métodos de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) e a análise por ativação com nêutrons (INAA) para a determinação

dos seguintes elementos: Br, Ca, Cl, Cr, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Na, P, Rb, Sc, Se e Zn. Diferentes procedimentos de mineralização das amostras foram estudados, a saber: a) utilização de forno de microondas focalizado; b) via úmida convencional; c) via seca convencional. A digestão parcial com uso de ácido clorídrico diluído permitiu a determinação de minerais e elementos traço (Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn) em amostras de leite e produtos lácteos, sendo os resultados comparáveis aos obtidos com uma digestão completa da matéria orgânica e com a técnica de AANI, que não requer tratamento de amostra, com boa exatidão e repetibilidade. [4].

2.3. Avaliação dos teores de elementos essenciais no leite materno de mães de recém-nascidos prematuros e a termo e em fórmulas infantis

Estudo da composição de nutrientes em leite materno tem fundamental importância, uma vez que o leite materno é a primeira e única fonte de todos os nutrientes necessários para as funções biológicas e para o crescimento acelerado que ocorre nas crianças recém-nascidas. Elementos essenciais têm importância para os recém-nascidos, por serem indispensáveis ao crescimento, desenvolvimento e manutenção de tecidos saudáveis. O objetivo deste estudo consistiu em contribuir para o conhecimento dos teores dos elementos essenciais Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se e Zn no leite materno (coloostro) de mães de neonatos a termo e pré-termos. As amostras de coloostro foram coletadas de forma manual do primeiro ao quinto dia após o parto no Hospital Estadual de Sapopemba/SP. Após a coleta, as amostras foram congeladas e liofilizadas. Foram também analisadas as principais fórmulas infantis comercializadas na Cidade de São Paulo. Para a determinação dos elementos essenciais foi utilizado o método de INAA. Para os elementos determinados foram observadas grandes diferenças em ambos os grupos. Análises multivariadas foram aplicadas e os resultados foram separados em dois clusters. Entretanto a separação não está relacionada com a idade gestacional. Em relação às fórmulas infantis, os resultados obtidos foram concordantes com os valores impressos nos rótulos e também estavam dentro dos intervalos recomendados pela Anvisa e pelo *Codex Alimentarius* e, portanto, adequados para as necessidades nutricionais dos bebês [5]. Esse estudo foi contemplado com a aprovação do projeto CNPq 474509/2008-7: “Aplicação do método de análise por ativação em leite materno e em fórmulas infantis- determinação dos teores de Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se e Zn”.

2.4. Determinação de elementos essenciais e tóxicos em alimentos comerciais infantis por INAA e Absorção Atômica

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que os bebês sejam amamentados de forma exclusiva, pelo menos, seis meses após o nascimento. Após este período, recomenda-se a introdução de alimentos complementares, a fim de atender as quantidades nutricionais, minerais e energéticas necessárias às crianças. Produtos alimentares destinados a lactentes formam uma parte importante da dieta de muitos bebês, por isso é muito importante que esses alimentos contenham quantidades suficientes de minerais. Alimentação complementar inadequada é uma das principais causas das altas taxas de desnutrição nos países em desenvolvimento. Neste estudo, níveis dos elementos essenciais: Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se e Zn e dos elementos tóxicos: As, Cd e Hg foram determinados em amostras de vinte e sete diferentes produtos alimentares por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). As amostras de alimentos (27) para bebês foram adquiridas em supermercados e drogarias da cidade de São Paulo. Os elementos essenciais (Ca, Cl, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se e Zn) e tóxicos (As, Cd e Hg) foram determinados e a maioria das concentrações obtidas dos elementos essenciais estava abaixo das recomendações da OMS, enquanto as concentrações dos elementos tóxicos foram inferiores ao limite superior tolerável. As concentrações baixas dos elementos essenciais obtidas nessas amostras indicam que as crianças não devem ser apenas alimentadas com esses alimentos comerciais [6].

2.5. Determinação de Elementos Essenciais em Vinhos por Análise por Ativação com Nêutrons

Estudos apontam que o consumo diário e moderado de vinho contribui de forma significativa para as necessidades dos elementos essenciais para o corpo humano, bem como traz benefícios para a saúde como a prevenção de inúmeras doenças e maior expectativa de vida, relacionados em particular com a ingestão de antioxidantes como os compostos polifenólicos. Embora a indústria do vinho no Brasil esteja entre as 15 maiores do mundo, ainda são poucos os estudos analíticos dos elementos no vinho se comparado a outros grandes produtores. Este estudo teve como objetivo avaliar alguns procedimentos para preparação de amostras de vinho tinto para determinar elementos essenciais (Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, V e Zn) por INAA e comparar os resultados com o método de ICP OES. Três procedimentos de preparação da amostra foram estudados: liofilização, evaporação e calcinação. Os parâmetros estudados foram precisão,

exatidão e limite de detecção. Foram aplicados testes estatísticos de ANOVA e Tukey Kramer para verificar as diferenças estatísticas entre as médias obtidas pelos três procedimentos de preparação do vinho para INAA com as médias obtidas por ICP OES. Foi observado que cerca de 60% dos resultados obtidos por liofilização foram concordantes com aqueles obtidos por ICP OES [7].

2.6. Análise de Amostras de Cogumelos e de Algas Marinhas Comestíveis por INAA e GF AAS

Neste trabalho foram determinados por INAA os elementos As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, K, Na, Rb, Se e Zn presentes em cogumelos comestíveis dos gêneros *Agaricus*, *Lentinus* e *Pleurotus* adquiridos em grandes centros de compra (supermercados), mercados municipais da cidade de São Paulo e diretamente dos produtores da região de Mogi das Cruzes, Suzano, Juquitiba e Mirandópolis. Observou-se uma variação na concentração dos elementos determinados nos diferentes gêneros, em que algumas amostras apresentaram o elemento arsênio, em baixas concentrações, possivelmente de uma contaminação no cultivo pelo uso de pesticidas nos substratos dos quais os cogumelos retiram seus nutrientes. Apesar da variação na concentração dos elementos, os cogumelos podem ser considerados como boa fonte nutricional, principalmente devido aos baixos teores de Na, sendo também uma boa fonte de K, Fe e Zn. O método de FG AAS foi aplicado para a determinação de Cd nessas amostras, que mostrou que os níveis desse elemento estavam abaixo do valor considerado prejudicial à saúde humana [8].

Foram analisadas as seguintes espécies de algas comestíveis: Nori (*Porphyra umbilicalis*); Hijiki (*Hijikia fusiforme*); Kombu (*Laminaria sp.*) e Wakame (*Undaria pinnatifida*) dos seguintes países: China, Estados Unidos, Japão e Coreia do Sul, adquiridas na cidade de São Paulo. Os métodos empregados foram INAA e ENAA (Análise por Ativação com Nêutrons Epitérmicos). A ENAA permitiu a determinação do elemento iodo. Os resultados mostraram que as algas marinhas comestíveis podem ser usadas na alimentação para suprir necessidades de alguns minerais, principalmente o I. Porém, o grupo de algas marrons apresentam teores elevados de As, Na e I, que indicam que o consumo desse grupo deve ser controlado para evitar possíveis problemas de saúde [9].

3. CARACTERIZAÇÃO DE DIETAS EMPREGANDO ESTUDOS EM PORÇÃO EM DUPLICATA E DE DIETA TOTAL – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Segundo a Comissão do Codex Alimentarius da FAO/WHO existem três métodos confiáveis para estimar as ingestões dietéticas de nutrientes e contaminantes: análise de alimentos individuais, análise de dietas de pequenos grupos populacionais pelo método de porção em duplicata e análise de dieta de população pelo método de Dieta Total.

No método da porção em duplicata a dieta é composta a partir de duplicatas de todo alimento e bebida consumidos no período de estudo por um pequeno grupo populacional. As porções coletadas durante um período (de 24h a 3 dias consecutivos) são misturadas de modo a formar uma dieta completa. Este estudo apresenta a vantagem das análises serem realizadas em alimentos realmente consumidos por um indivíduo, e os dados de consumo de alimentos não são necessários. Nesta técnica os dados obtidos se restringem a pequenos grupos de indivíduos. No LAN foram realizados estudos da porção em duplicata com grupos de crianças e idosos [10], de estudantes universitários [11] e de trabalhadores [12] aplicando a INAA para determinar os elementos essenciais. Com os valores de concentração e da quantidade dos alimentos consumidos foi possível estimar as ingestões dietéticas desses importantes elementos para os indivíduos dos grupos estudados e compará-las com valores recomendados estabelecidos por organismos de saúde pública. O projeto Fapesp:1999/12196- 8 (1999-2001): “Estudo de dietas consumidas por trabalhadores de indústrias em relação aos seus constituintes nutricionais e contaminantes metálicos” foi aprovado no contexto dessa pesquisa.

A partir de 2013, estudos foram iniciados sobre caracterização de dietas utilizando o método de Estudo de Dieta Total (EDT). Esses estudos utilizam dados de consumo de pesquisas nacionais para a elaboração de dietas de diferentes regiões do Brasil. Foram utilizados dados da POF (Pesquisa de Orçamento Familiar) do IBGE dos anos 2002-2003 e de 2008-2009 do consumo alimentar da região sudeste. No EDT as dietas são compostas por alimentos que são rotineiramente consumidos pela população, baseando-se nos dados de pesquisas, preparação dos alimentos como prontos para o consumo. Os alimentos são agrupados segundo similaridades em sua composição nutricional e preparados segundo hábitos normais do grupo em estudo. Por fim, os diversos grupos de alimentos são analisados e os resultados de ingestão dietética dos elementos são avaliados segundo critérios de

recomendação nutricional de órgãos de saúde pública. As pesquisas envolvendo o EDT foram contempladas com os apoios dos seguintes projetos de pesquisas apoiadas pelo CNPq e Fapesp: Projeto CNPq: 401994/05-8 (2005-2008): “Estudo de Dieta Total de São Paulo: Avaliação de Ingestão Dietética de Elementos Essenciais (Ca, Fe, Na, Se e Zn), Tóxicos (As, Cd, Hg) e Micotoxinas (Aflatoxinas B, G e M1, Fumonisina B1, Ocratoxina A e Desoxinivalenol)”;

Fapesp 2013/08869-6 (20013-2015) “Estudo de dieta total: Estimativa de ingestão dietética de elementos tóxicos (arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo) e essenciais (cálcio, cobre, cromo, ferro, manganês, magnésio, potássio, sódio, selênio e zinco), segundo a Pesquisa de Orçamento Familiar 2008-2009 [13-15].

A importância destes projetos de pesquisa evidencia-se, na relevância da elaboração e análise direta de dietas utilizando dados nacionais de consumo alimentar brasileiro para estimativa de ingestão dietética dos elementos tóxicos e essenciais. Vale salientar que os dados obtidos são os primeiros obtidos para dietas brasileiras utilizando a metodologia de EDT.

4. DETERMINAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS ARTIFICIAIS E NATURAIS NOS COGUMELOS E DIETAS

Diferentes espécies de cogumelos têm a capacidade de reter altas concentrações de radionuclídeos e metais provenientes do solo. Foram determinados os conteúdos de ^{137}Cs , ^{40}K , ^{238}U e ^{232}Th , com a finalidade de estabelecer seus valores de referência, em cogumelos comestíveis comercializados em São Paulo-Brasil, e compará-los com teores de cogumelos provenientes de outras do mundo. As atividades específicas obtidas para o ^{137}Cs , presente nos cogumelos comestíveis pesquisados, estão abaixo dos limites máximos estabelecidos pela portaria regulatória 3.01/006 estabelecida pela CNEN, para alimentos em geral. Já para os radionuclídeos naturais, não existem valores de limites estabelecidos nessa portaria, porém, em comparação com valores reportados na literatura, pode-se concluir que os cogumelos não oferecem riscos à saúde humana em relação à presença desses radionuclídeos [15].

O estudo de ingestão de radionuclídeos naturais e do acúmulo de doses por meio do consumo de alimentos por uma população brasileira é praticamente inexistente no Brasil, especialmente utilizando a metodologia de EDT. Nesse contexto, foram avaliadas as ingestões dos radionuclídeos naturais em dietas de São Paulo e de Poços de Caldas, essa última considerada área de elevada radiação de fundo (HBRA). As determinações dos radionuclídeos foram realizadas aplicando-se

as técnicas de análise por espectrometria gama (^{40}K), separação radioquímica seguida de contagem alfa e beta total (^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra) e espectrometria alfa (^{210}Po , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U) [16].

5. CONCLUSÃO

As pesquisas na área de nutrição envolvendo a aplicação do método de Análise por Ativação com Nêutrons mostraram-se altamente promissoras, permitindo a obtenção de dados considerados importantes para a avaliação nutricional de inúmeros grupos populacionais em relação ao conteúdo de elementos essenciais e, principalmente, tóxicos presentes em dietas e alimentos brasileiros.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece aos órgãos de fomento Fapesp, CNPq, Capes, AIEA e ao IPEN- CNEN/SP pelo apoio e ajuda financeira para a realização dos projetos e pelas bolsas de iniciação científica, de mestrado e de produtividade.

REFERÊNCIAS

1. MAIHARA, V. A.; VASCONCELLOS, M. B. A. Multielemental analysis of Brazilian milk powder and bread samples by neutron activation. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 122, n. 1, p.161-173, 1988.
2. MAIHARA, V. A.; VASCONCELLOS, M. B. A. Determination of brazilian rice grains and biological reference material by Neutron Activation. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 132, p. 329-337, 1989.
3. ARMELIN, M. J. A. *et al.* Neutron Activation Analysis of the distribution of inorganic elements among five varieties of brazilian corn. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 164, p. 265-274, 1992.
4. KIRA, C. S.; MAIHARA, V. A. Determination of major and minor elements in dairy products through inductively coupled plasma optical emission spectrometry after wet partial digestion and Neutron Activation Analysis. *Food Chemistry*, v. 100, p. 390-395, 2007.
5. SANTOS, P. S. *Avaliação dos teores de elementos essenciais no leite materno de mães de recém-nascidos prematuros e a termo e em fórmulas infantis por meio da Análise por Ativação com Nêutrons*. 2009. 113 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2009. DOI: 10.11606/D.85.2009.tde-27102009-095644

6. VALLINOTO, P. *Determinação de elementos essenciais e tóxicos em alimentos comerciais infantis por INAA e absorção atômica*. 2013. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013.
7. DANIELLE, A. P. *Determinação de elementos essenciais em vinhos por Análise por Ativação com Nêutrons*. 2016. 85 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2016.
8. MAIHARA, V. A. *et al.* Arsenic and cadmium content in edible mushrooms from São Paulo, Brazil determined by INAA and GF AAS. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 278, p. 395-397, 2008.
9. ALBUQUERQUE, C. R. *et al.* Iodine determination in edible algae species using ENAA methodology. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Proceedings* [...], 2019. Sigla do evento: INAC.
10. MAIHARA, V. A. *et al.* Estimate of toxic element intake in diets of pre-school children and elderly collected by duplicate portion sampling. *Food. Addit. Contam*, v. 15, n. 7, p. 782-788, 1998.
11. MAIHARA, V. A. *et al.* Determination of mineral constituents in duplicate portion diets of two university student groups by instrumental neutron activation. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 249, p. 21-24, 2001.
12. MAIHARA, V. A. *et al.* Avaliação nutricional de dietas de trabalhadores em relação à proteínas, lipídeos, carboidratos, fibras alimentares e vitaminas. *Ciênc. Tecnol. Alim.*, v. 26, p. 672-677, 2006.
13. AVEGLIANO, R. P. *et al.* A brazilian total diet study: evaluation of essential elements. *Food Comp. Analys*, v. 24, n. 7, p. 1009-1016, 2011.
14. AMBRÓGI, J. B. *et al.* Essential elemento contents in food groups from the second Brazilian total diet study. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 307, p. 2209-2216, 2016.
15. CASTRO, L. P.; MAIHARA, V. A.; SILVA, P. S. C.; FIGUEIRA, R. C. L. Artificial and natural radioactivity in edible mushrooms from Sao Paulo, Brazil. *J. Environ. Radioactiv*, v. 113, p. 150-154, 2012.
16. ROSA, M. M. L. *et al.* Determination of ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , and ^{210}Pb in foods from brazilian total diet. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 306, p. 695-700, 2015.

**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO
NEUTRÔNICA APLICADA A
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVACÃO COM NÊUTRONS A ESTUDOS DE POLUIÇÃO URBANA NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Ana M.G. Figueiredo

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

RESUMO

A poluição no meio ambiente tem sido intensificada com o aumento da urbanização em países em desenvolvimento e tem alcançado a mesma extensão que nos países desenvolvidos. Nas áreas metropolitanas, o problema da poluição representa uma grave ameaça à qualidade de vida da população. Tem-se observado, portanto, uma preocupação maior em estudar as alterações que essa poluição provoca no ambiente urbano. A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), também conhecida como Grande São Paulo, é a maior região metropolitana do Brasil, com cerca de 21,5 milhões de habitantes, com graves problemas ambientais, entre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devido às emissões atmosféricas de indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota de mais de oito milhões de veículos.

A análise por ativação com nêutrons tem-se mostrado uma ferramenta muito útil em estudos ambientais, sendo um método nuclear muito utilizado na determinação de metais em vários compartimentos do meio ambiente. Há vários anos, o Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons vem desenvolvendo estudos sobre esse tema, em colaboração com o Instituto de Botânica, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências da Universidade de Campinas e com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), resultando em publicações em periódicos nacionais e internacionais, apresentações em congressos, dissertações de mestrado e teses de doutorado. Neste trabalho, apresentam-se os resultados desses estudos, que têm contribuído para um melhor conhecimento do potencial poluidor de metais na RMSP.

1. INTRODUÇÃO

A qualidade do ambiente urbano é de vital importância, uma vez que a maioria da população vive agora em cidades. O aumento da poluição por metais no meio ambiente, provenientes de emissões veiculares, incineradores, resíduos industriais, deposição atmosférica de poeira e aerossóis e outras atividades, vem causando severos distúrbios no ciclo geoquímico natural dos ecossistemas. Com o ambiente urbano se tornando o ecossistema dominante, onde a maioria dos indivíduos irá passar sua vida, é cada vez mais importante entender o comportamento de tais ecossistemas. Nos últimos anos, os solos urbanos têm sido alvo de estudos em várias partes do mundo, incluindo sua caracterização química e implicações à saúde humana [1-4].

São Paulo é uma megalópole com uma população de cerca de 21 milhões de habitantes e uma das dez regiões metropolitanas mais populosas do mundo, que teve um rápido e desordenado crescimento nos últimos anos. Muitas áreas residenciais e comerciais foram estabelecidas próximas a grandes vias, rodovias e indústrias. A contaminação por metais é uma importante questão ambiental em São Paulo, e existem poucas informações a este respeito. Desde o início dos anos 2000, o Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons realizou estudos para a determinação de metais em diversos compartimentos da Região Metropolitana de São Paulo. Apresentam-se aqui, resumidamente, os trabalhos realizados e seus principais resultados.

2. AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR METAIS NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO UTILIZANDO A BROMÉLIA TILLANDSIA USNEOIDES L. COMO BIOMONITOR

Amostras de *T. usneoides*, provenientes de uma área de Mata Atlântica conservada, foram expostas em estações de amostragem da Cetesb: Santana (ST), Parque Dom Pedro II (DP), Ibirapuera (IB), Congonhas (CG), Cerqueira César (CC) e Pinheiros (PI), São Miguel Paulista (SM), Santo André (SA) e São Caetano do Sul (SC) e Mauá (MA). Esses locais foram escolhidos em função dos níveis de contaminação do ar, principalmente em relação a material particulado. Depois de dois meses de exposição, as amostras de *Tillandsia usneoides* foram levadas para análise e substituídas por novas, garantindo, dessa maneira, um monitoramento contínuo dos pontos escolhidos durante um período de dezoito meses. A determinação dos teores dos elementos de interesse nos biomonitores foi realizada pela técnica de análise por ativação com nêutrons. Os elementos Pb, Cd, Cu, Ni e V, que são importantes do ponto de vista da poluição atmosférica, foram determinados por ICP-MS.

Elementos relacionados ao tráfego, como Zn, Sb e Ba, apresentaram altas concentrações na plantas expostas em locais próximos a avenidas com trânsito pesado e podem ser relacionados a fontes veiculares. Para Cd, V, Zn, Ni e Co, os maiores teores foram observados em zonas industriais e podem ser associados à presença de fontes de emissão antrópicas.

Os resultados obtidos mostraram uma concentração significativamente alta de Co e Ni nas plantas expostas em uma área industrial (São Miguel), onde existe uma indústria de processamento de metal, que produz cerca de 600 ton/ano de Co e 16.000 ton/ano de Ni. Cobre e cromo se apresentaram igualmente distribuídos em regiões industriais e em locais próximos a avenidas com tráfego intenso, sugerindo que estes elementos podem ser associados tanto a fontes veiculares como industriais.

Este trabalho foi uma parceria com o Instituto de Botânica e o Internationales Hochschulinstitut Zittau, na Alemanha. Foi tema de uma tese de doutorado [5] e de um capítulo de livro [6], e foi publicado em periódico internacional [7].

3. METAIS EM SOLOS URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Recentemente, os solos urbanos têm despertado a atenção de muitos cientistas, levando a estudos de sua descrição e composição em todo o mundo. Muitos estudos

têm mostrado um aumento importante nas concentrações de metais em solos de grandes cidades, devido ao aumento da poluição por metais no meio ambiente. Em áreas urbanas, a poeira do solo pode ter efeitos tóxicos como consequência da inalação ou ingestão pelos seres humanos. Apresentam-se a seguir estudos realizados em solos urbanos da Região Metropolitana de São Paulo utilizando como técnica analítica a Análise por Ativação com Nêutrons.

3.1. Metais em Parques da Cidade de São Paulo

No presente estudo, foi realizada uma caracterização geral da mineralogia e geoquímica dos solos superficiais de parques do município de São Paulo, em colaboração com o Departamento de Parques e Áreas Verdes da Prefeitura de São Paulo. As concentrações de metais como Pb, Cu, Cr, Zn, Co, Ba, As e Sb, foram determinadas em amostras de solos superficiais coletados em parques públicos de São Paulo. Foram utilizadas as técnicas de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e fluorescência de raios-X (XRF), para a análise de metais totais. Procedimentos de estatística multivariada foram empregados para identificar as origens dos metais e procurar discriminar contribuições antrópicas e naturais.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que os solos de parques públicos de São Paulo apresentam níveis de concentrações dos elementos As, Ba, Cr, Cu, Pb, Sb e Zn maiores que os valores considerados como de referência para solos de São Paulo, de acordo com a Cetesb. Os parques que apresentaram valores de concentração dos elementos estudados mais próximos dos valores orientadores da Cetesb para solos limpos foram: Alfredo Volpi, Carmo, Guarapiranga e Raul Seixas e Raposo Tavares. Por outro lado, os solos do parque Buenos Aires foram os que apresentaram maiores teores dos metais analisados, o que indica ser o mais influenciado por atividades antrópicas. As altas concentrações dos elementos Pb, Cu, e Zn encontradas nos solos do Parque Buenos Aires demonstram como a influência do intenso tráfego de veículos pode afetar a qualidade do solo dos centros urbanos. Os resultados obtidos levam a concluir que os elementos Cu, Pb, Sb e Zn têm origem antrópica e são originados das atividades do tráfego, principalmente nos parques da região central da cidade. Os altos teores obtidos indicam um risco potencial à qualidade do solo e águas subterrâneas, com possíveis consequências para a saúde da população.

O trabalho foi realizado em parceria com o Instituto de Geociências da USP e com o Instituto de Geociências da Unicamp, e foi financiado pela Fapesp. Os resultados obtidos neste estudo foram tema de duas iniciações científicas,

foram apresentados em congressos nacionais e internacionais, e foram publicados em periódico internacional [8].

3.2. Metais em Solos Adjacentes a Avenidas da Cidade de São Paulo

O presente trabalho teve como objetivo quantificar os teores de elementos de interesse ambiental como As, Ba, Co, Cr, Sb e Zn em solos superficiais (0-5 cm de profundidade) coletados em canteiros vicinais às principais avenidas da cidade de São Paulo, a saber, Marginal Pinheiros, Marginal Tietê, Avenida Rebouças/Consolação, Radial Leste, 23 de Maio, Jacu Pêssego, Tiradentes/Santos Dumont.

Os resultados mostraram, exceto para Co, concentrações mais elevadas do que os valores de referência para solos de São Paulo, de acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb). Os solos urbanos de São Paulo apresentaram teores mais elevados dos elementos estudados, quando comparados a estudos similares em outras cidades. Os teores de As e Cr indicam uma origem antrópica. As elevadas concentrações de Ba, Sb e Zn nos solos urbanos indicam origem veicular. Como esperado, os solos próximos às Marginais Pinheiros e Tietê apresentaram os teores de metais mais elevados, uma vez que estão entre as avenidas de tráfego mais intenso do mundo.

Este trabalho foi parte de um projeto de pós-doutorado financiado pela FAPESP, tema de duas iniciações científicas, os resultados obtidos foram apresentados em congressos nacionais e internacionais, e foram publicados em periódico internacional [9].

3.3. Avaliação da Contaminação de Solos e Água Subterrânea por Elementos Potencialmente Tóxicos em um Pátio de Recolhimento de Veículos. Estudo de Caso: Ribeirão Pires – SP

A superlotação dos pátios de recolhimento de veículos (PRV) é, atualmente, um assunto em pauta no cenário brasileiro. O objetivo deste trabalho foi estudar os teores totais de elementos potencialmente tóxicos (EPT) e elementos-traço (ET) no solo e água subterrânea em um PRV localizado no município de Ribeirão Pires. Para atingir este objetivo, foram analisados o solo superficial, os testemunhos de três sondagens de solo e a água subterrânea de três poços de monitoramento. A fração em massa da maioria dos EPT no solo superficial foi superior aos valores de qualidade de solo regulamentados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), exceto Co, Cu, Mo e Zn. No solo foram observados alguns pontos que apresentaram níveis elevados (hotspots) para grande parte dos EPT, sugerindo fonte veicular. O Índice de Geoacumulação indicou que o solo pode ser considerado

de minimamente a moderadamente poluído, para a maioria dos elementos, exceto para As e Ba que apresentaram maior acumulação que os demais elementos. O conteúdo de As no solo pode representar um risco ecológico de potencial moderado a alto. O fator de enriquecimento apontou para um enriquecimento significativo de As e Pb. Os resultados de EPT e as abordagens estatísticas indicaram que As, Ce, Co, Cu, Mn, Nb, Ni, Pb e Zn são principalmente de fontes antrópicas.

O conteúdo da maioria dos EPTs no solo superficial não representa um potencial risco à saúde humana, exceto Cr. O conteúdo de quase todos elementos na água subterrânea foi abaixo dos limites de recomendação de água potável, exceto os conteúdos de Mn e Fe. Para concluir, apesar das condições aparentemente degradadas do PRV estudado, neste momento, não foi observada contaminação grave de solo e águas subterrâneas.

Este trabalho foi tema de uma tese de doutorado [10], resultou em apresentações em congressos internacionais e duas publicações em periódicos internacionais [11-12].

4. ESTUDO DE BIOACUMULAÇÃO DE METAIS TÓXICOS E ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS FLUTUANTES DO RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA, SÃO PAULO – SP, BRASIL

As macrófitas desempenham um papel de extrema relevância em ambientes aquáticos, pois acumulam elementos metálicos e podem ser utilizadas para biomonitoramento desses ecossistemas, principalmente quando se trata de um importante reservatório para abastecimento público de água, assim como o Reservatório Guarapiranga, considerado um dos principais mananciais da Região Metropolitana de São Paulo, e responsável pelo abastecimento de água para atender cerca de quatro milhões de habitantes. Este reservatório, no entanto, vem apresentando um sério quadro de poluição causado principalmente por despejos de esgotos e poluição difusa. Neste estudo, foram avaliados os teores dos elementos potencialmente tóxicos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn e outros elementos de interesse, em quatro espécies de macrófitas aquáticas flutuantes (*E. crassipes*, *P. stratiotes*, *S. herzogii* e *S. molesta*), em sedimentos e em amostras de água coletadas em três pontos do Reservatório Guarapiranga em duas campanhas de coleta, com o objetivo de avaliar a extensão da contaminação por elementos metálicos neste ecossistema.

Os teores dos elementos potencialmente tóxicos determinados em amostras de água mostraram-se abaixo dos limites de quantificação das técnicas analíticas

aplicadas, para todos os elementos analisados. Em relação aos resultados das espécies químicas analisadas nas amostras de macrófitas, foram verificados valores acima dos valores de referência para plantas vasculares aquáticas. A Análise de Variância (ANOVA) mostrou diferenças estatisticamente significativas entre os pontos de coleta. No geral, a ANOVA não indicou diferenças estatisticamente significativas em relação ao acúmulo dos elementos analisados entre as espécies de macrófitas.

Para as amostras de sedimentos, os resultados foram comparados aos valores limites reportados pelo The Canadian Council of Ministers of the Environment e a valores de referência locais. A maioria dos elementos analisados excedeu os valores de TEL (*Threshold Effect Level*), as concentrações de Cr, Cu e Zn excederam os valores de referência regionais e as altas concentrações de Cu excederam o valor de PEL (*Probable Effect Level*). O índice de geoacumulação demonstrou sedimentos moderadamente poluídos por Zn e de moderadamente a altamente poluídos por Cu. A contaminação de cobre no reservatório é explicada pela frequente aplicação deste metal na forma de sulfato de cobre, como algicida, em especial no ponto de coleta que está localizado próximo ao local onde a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) realiza a captação de água no reservatório. A comparação entre os teores dos elementos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Bi, Pb e Zn) analisados nas amostras de sedimentos e macrófitas evidenciou que há transferência dessas espécies químicas presentes nos sedimentos para as macrófitas e, conseqüentemente, a bioacumulação por essas plantas aquáticas. Os resultados podem indicar potencial risco da qualidade da água no reservatório.

O trabalho foi realizado em parceria com a Cetesb, foi tema de uma dissertação de mestrado [13], e foi apresentado em congressos nacionais e internacionais [14-16].

5. IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO URBANA EM POEIRAS DE TÚNEIS DA CIDADE DE SÃO PAULO POR MEIO DE CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA

Neste trabalho, foram analisadas poeiras coletadas em dois túneis da cidade de São Paulo – os túneis Jânio Quadros (JQ) e do Complexo Viário Maria Maluf (MM) – com vistas à sua caracterização elementar e isotópica, afim de identificar as prováveis fontes dos elementos encontrados e de estimar a contaminação desses ambientes por elementos potencialmente tóxicos à saúde humana. As poeiras foram coletadas no verão e no inverno de 2017, das porções de entrada

e saída (túnel MM) e da calçada de pedestres e da pista de rodagem (túnel JQ). As amostras coletadas foram secas e fracionadas em três frações granulométricas: 2 mm, 150 µm e 63 µm. As concentrações elementares foram determinadas por INAA e por GFAAS para 28 elementos e, a caracterização isotópica, por TIMS (Pb) e por MC- ICP-MS (Zn).

A análise isotópica de Pb indicou origem predominantemente veicular para esse elemento, especialmente na exaustão. Para o Zn, a análise indicou origem veicular, mas não proveniente da exaustão. A análise estatística demonstrou a presença, em ambos os túneis, de uma fonte formada por elementos de origem geológica natural (elementos terras raras, U e Th), e de fontes de origem veicular: Pb e V são apontados como resultantes da queima de combustíveis fósseis; Pb e Ti como originários das tintas de demarcação viária; Sb, Ba e Zn como originários de freios; e Zn como originário também do desgaste de estruturas de aço e de pneus. Os elementos associados ao tráfego veicular apresentaram-se significativamente enriquecidos no ambiente, sendo que as frações mais finas apresentaram as maiores concentrações, o que dá origem a preocupações com relação à saúde humana, visto serem essas frações altamente inaláveis.

O trabalho foi realizado em parceria com o Instituto de Geociências da USP. Foi tema de uma dissertação de mestrado [17] e foi apresentado em congressos nacionais e internacionais [18- 20].

6. CONCLUSÕES

Os estudos apresentados contribuíram para um melhor conhecimento da poluição por metais em diversos compartimentos da Região Metropolitana de São Paulo. A circulação veicular se mostrou a principal responsável pelo aporte de elementos potencialmente tóxicos e nocivos à saúde humana, mostrando a importância de políticas públicas visando a redução das emissões veiculares e a introdução de meios de transporte alternativos menos poluentes.

AGRADECIMENTOS

Fapesp, CNPq, Capes e CNEN, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. LI, Z.; FENG, X.; LI, G.; BI, X.; ZHU, J.; QIN, H.; DAI, Z.; LIU, J.; LI, Q.; SUN, G. Distributions, sources and pollution status of 17 trace metal/metalloids

- in the street dust of a heavily industrialized city of central China. *Environ. Pollut.*, v. 182, p. 408-416, 2013. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.041.
2. CARRERO, J. A.; ARRIZABALAGA, I.; BUSTAMANTE, J.; GOIENAGA, N.; ARANA, G.; MADARIAGA, J. M. Diagnosing the traffic impact on roadside soils through a multianalytical data analysis of the concentration profiles of traffic-related elements. *Sci. Total. Environ.*, v. 458-460, p.427-434, 2013.
3. AMATO, F.; PANDOLFI, M.; MORENO, T.; FURGER, M.; PEY, J.; ALASTUEY, A.; BUKOWIECKI, N.; PREVOT, A. S. H.; BALTENSPERGER, U.; QUEROL, X. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmos Environ*, v. 45, p. 6777-6787, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.003>.
4. ABRAHAMS, P. W. Soils: their implications to human health. *Sci. Total Environ.*, v. 291, p. 1-32, 2002.
5. NOGUEIRA, C. A. *Avaliação da poluição atmosférica por metais na Região Metropolitana de São Paulo utilizando a bromélia Tillandsia Usneoides L. como biomonitor*. 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006. DOI: 10.11606/T.85.2006.tde-29052007-135539.
6. FIGUEIREDO, A. M. G.; NOGUEIRA, C. A.; MARKERT, B.; HEIDENREICH, H.; FRANZLE, S.; LIEPELT, G.; SAIKI, M.; DOMINGOS, N.; MILIAN, F. M.; HERPIN, U. The use of an epiphyte (*Tillandsia usneoides*) as bioindicator of air pollution in São Paulo, Brazil. In: 8th HIGHWAY AND URBAN ENVIRONMENT SYMPOSIUM, 12-14 June 2006, Nicosia, Cyprus. MORRISON, G.; RAUCH, S. (eds.). *Highway and urban environment – Proceedings* [...]. Dordrecht, Holanda: Springer, 2007. p. 249-257. (Alliance for Global Sustainability Bookseries, v. 12). DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6010-6_23.
7. FIGUEIREDO, A. M. G.; NOGUEIRA, C. A.; SAIKI, M.; MILIAN, F. M.; DOMINGOS, M. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. *Environ. Pollut.*, v. 145, p. 279-292, 2007.
8. FIGUEIREDO, A. M. G.; ENZWEILER, J.; CAMARGO, S. P.; SÍGOLO, J. B. *et al.* Metal contamination in urban park soils of São Paulo. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 280, p. 423-429, 2009.
9. RIBEIRO, A. P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; TICIANELLI, R. B.; NAMMOURA-NETO, G. M.; SILVA, N. C.; KAKAZU, M. H.; ZAHN, G. Metals and semi-

metals in street soils of São Paulo city, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 291, p. 137-142, 2012.

10. LANGE, C. N. *Avaliação da contaminação de solos e água subterrânea por elementos potencialmente tóxicos e traços em um pátio de recolhimento de veículos*. Estudo de caso: Ribeirão Pires, SP. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/T.85.2018.tde-25042018-104820.

11. LANGE, C. N.; FIGUEIREDO, A.M.G.; ENZWEILER, J.; CASTRO, L. Trace elements status in the terrain of an impounded vehicle scrapyard. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 311, p. 1323-1332, 2017.

12. LANGE, C. N.; FIGUEIREDO, A.M.G.; ENZWEILER, J.; MONTEIRO, L. R. Potentially toxic elements downward mobility in an impounded vehicle scrapyard. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 316, p. 819-830, 2018.

13. COUTINHO, S. N. *Estudo de bioacumulação de metais tóxicos e elementos traço em amostras de macrófitas aquáticas flutuantes do Reservatório Guarapiranga, São Paulo – SP, Brasil*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2017. DOI: 10.11606/D.85.2018.tde-13042018-162720.

14. COUTINHO, S. N.; FIGUEIREDO, A. M. G.; QUINÁGLIA, G. A. Metal assessment in sediments from the Guarapiranga Reservoir. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 22-27 out. 2017, Belo Horizonte–MG. *Anais [...]*, 2017. Sigla do evento: INAC.

15. COUTINHO, S. N.; FIGUEIREDO, A. M. G.; QUINÁGLIA, G. A. Estudo de bioacumulação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de macrófitas aquáticas flutuantes do reservatório Guarapiranga, São Paulo. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 22-25 ago. 2017, Búzios–RJ. *Anais [...]*, 2017.

16. COUTINHO, S. N.; FIGUEIREDO, A. M. G.; QUINÁGLIA, G. A.; HELD, B. Bioaccumulation of toxic elements in floating aquatic macrophytes of Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil. In: GOLDSCHMIDT 2019, 18-23 ago. 2019, Barcelona, Espanha. *Abstracts [...]*. 2019.

17. NORRY, R. M. *Identificação de fontes de contaminação urbana em poeiras de túneis da cidade de São Paulo por meio de caracterização elementar e isotópica*. 2018. 190 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) –

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/D.85.2019.tde-08022019-112203.

18. NORRY, R. M.; FIGUEIREDO, A.M.G. Rare earth elements, U and Th in tunnel dusts of São Paulo city, Brazil. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 22-27 out. 2017, Belo Horizonte–MG. *Anais [...]*, 2017. Sigla do evento: INAC.

19. NORRY, R. M.; FIGUEIREDO, A.M.G. Análise da concentração de elementos potencialmente tóxicos em poeiras do túnel Jânio Quadros na cidade de São Paulo, Brasil. *In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA*, 22-25 ago. 2017, Búzios–RJ. *Anais [...]*, 2017.

20. NORRY, R. M.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SOUTO-OLIVEIRA, C. E.; BABINSKI, M. Zinc and lead isotope as pollutant source tracers in tunnel dusts in São Paulo Megacity, Brazil. *In: GOLDSCHMIDT 2018*, 12-17 ago. 2018, Boston, EUA. *Abstracts [...]*. 2018.

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ARGILA E BIOMASSA PARA ÁGUA DE REÚSO

*Antônio Márcio Silva Gomes, Giovanni Del Sordo Filho,
Juliana de Almeida Silva Oliveira, Eliel da Silva Souza,
Paulo Sergio Cardoso da Silva*

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

RESUMO

A demanda crescente por água tem feito de seu reuso planejado um tema atual e de grande importância. A reutilização de água pode ser direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não. Íons metálicos podem ser removidos de soluções aquosas por processos como filtração, flotação, membranas de troca iônica, extração com solventes, eletrodeposição, coagulação e adsorção. Essa última pode ser considerada um método efetivo e barato quando comparado aos demais. Nos últimos anos, a utilização de materiais alternativos de alta capacidade de adsorção, como argila e biomassa, tem sido estudada para esta finalidade. Uma forma de determinar a eficiência de um material como adsorvente é por meio de isotermas de adsorção que indicam a quantidade máxima de material que pode

ser adsorvido por grama de adsorvente. A Análise por Ativação Neutrônica é um método analítico com grande potencial para determinação da concentração dos elementos tanto no adsorvente quanto no adsorvato. O uso de um fluxo de nêutrons proveniente de um reator nuclear de pesquisa, tal qual o IEA-R1, é capaz de determinar com alta precisão e exatidão a concentração de um dado elemento em uma amostra de forma quase que independente da sua forma física ou química, sendo, portanto, muito útil em estudos de adsorção.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda dos recursos hídricos em suas diversas aplicações tem feito com que sejam desenvolvidas alternativas para o reuso da água. Esta reutilização pode ocorrer de maneira direta ou indireta a depender do fim a que se propõe. Entre os principais métodos de remoção de elementos, principalmente íons metálicos, de soluções aquosas estão a filtração, flotação, membranas de troca iônica, extração com solventes, eletrodeposição, coagulação e adsorção. O descarte de efluentes em corpos hídricos é regulamentado pelas Resoluções Conama 537/2005 e 430/2011[1] que definem os valores de concentração máxima permitidos. Desta forma, os efluentes devem receber tratamento antes de serem lançados no meio ambiente de modo a atender a legislação vigente.

A utilização de materiais adsorventes para remoção de íons metálicos em tratamento de efluentes tem se mostrado uma alternativa simples e de baixo custo. A capacidade de adsorção de um determinado material varia com condições como pH, tempo de contato e concentração dos íons metálicos em solução [2]. Esses devem ser avaliados a fim de maximizar a eficiência do processo.

O uso das argilas e de biomassa, para adsorção de elementos químicos potencialmente tóxicos, como alternativa para tratamento de água para reuso, tem sido largamente empregado em testes para remoção destes elementos em concentrações variadas.

A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é uma técnica altamente sensível para determinação e identificação de elementos químicos em diferentes matrizes, não depende da forma química dos elementos a serem determinados, não há necessidade de digestão das amostras, dispensa a necessidade de um branco na maioria dos casos, pode ser usada para amostras biológicas, geológicas e ligas metálicas, além de ser uma técnica multielementar, de alta sensibilidade e com capacidade de identificar concentrações em níveis de até $\mu\text{g kg}^{-1}$ [3,4,5].

A técnica, porém, necessita de um reator nuclear de pesquisa, como o IEA-R1, que opera no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

O princípio da INAA é baseado na interação de um núcleo alvo com nêutrons, para induzi-lo a produzir uma reação nuclear, cujo produto emite radiação gama característica para cada radioisótopo formado, o que permite a identificação e a quantificação do elemento químico em estudo. A radiação gama [2] emitida é medida com o auxílio de um detector gama constituído de um cristal de germânio hiperpuro, com capacidade para discriminar as energias emitidas por cada radioisótopo e identificá-los. Muitas podem ser as fontes de nêutrons, contudo, para a INAA o mais recomendável é um reator nuclear de pesquisa. A interação que ocorre no núcleo do reator pode se dar com nêutrons térmicos ou epitérmicos, com produção de reações do tipo (n, γ) , nas quais o núcleo alvo recebe um nêutron e emite radiação gama. Esta reação é a mais utilizada devido a sua maior probabilidade de ocorrência, não somente com nêutrons térmicos, como também os epitérmicos.

Para a realização de uma análise pela técnica de INAA, uma amostra e um padrão ou material de referência certificado (MRC), com concentração conhecida, são irradiados conjuntamente, sob o mesmo fluxo de nêutrons. A irradiação para determinação das concentrações de radionuclídeos de meia-vida curta pode ser realizada em períodos de tempo variando de 5 a 60 segundos. Para os radionuclídeos de meia-vida média e longa, as amostras podem ser irradiadas por até 8 horas. Em ambos os casos é necessário aguardar um período de decaimento para então realizar a medida das radiações gama emitidas pelo material irradiado. Após a medida da radiação gama, a determinação da concentração na amostra é feita pela comparação da área do pico do elemento que se quer quantificar na amostra, com a área do pico desse mesmo elemento presente no padrão. A identificação das energias dos picos de radiação gama nas amostras e nos padrões é feita utilizando-se um software específico e os cálculos podem ser feitos utilizando-se uma planilha do tipo Microsoft Excel® [6].

A INAA tem sido empregada para estudos de adsorção de íons metálicos em argilas e em biomassa, para tratamento de efluentes, no Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e o objetivo deste trabalho é apresentar as pesquisas realizadas nesta área.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Argilas

Nos estudos realizados para o uso de argila como adsorvente, foi empregado o argilomineral caulinita, por ser um dos mais abundantes encontrados no Brasil. As amostras foram secas e moídas com almofariz e pistilo e passadas em peneira de 75 μm (200 ABNT). Foram testadas as capacidades de adsorção de caulinita pura [7,8], caulinita misturada com bentonita e caulinita e misturada com carvão ativado [8].

Para determinação da composição elementar dos elementos traço presentes nas amostras de argilas estudadas, por INAA, aproximadamente 100 mg de amostra e dos materiais de referência STM-2, proveniente do United State Geological Survey, e HISS-1, proveniente do National Research Council, Canadá, foram precisamente pesados, selados em sacos de polietileno já descontaminados e encaminhados para irradiação por tempo de 8 horas sob fluxo de nêutrons de $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN/SP.

2.2. Biomassas

Nos estudos realizados para uso de biomassa como adsorvente, foram empregadas as macrófitas (plantas aquáticas) *Eichhornia crassipes* (raiz) [9], *Eichhornia crassipes*, *Egeria densa*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata* (planta toda) [2]. Após a coleta, as amostras de macrófitas foram secas em estufa ventilada, a temperatura entre 50°C e 60°C, moídas e passadas em peneiras de 150 μm , armazenadas em sacos de polietileno devidamente esterilizados para posterior uso. A composição química das amostras de biomassa foi determinada por INAA por irradiação por tempo de oito horas, sob fluxo de nêutrons de $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN/SP. Como padrões, foram utilizadas soluções certificadas SPEX CERTIPREP.

2.3. Modificação Química do Adsorvente

A capacidade de adsorção de um material pode ser aumentada pelo tratamento químico da amostra com variados reagentes de forma a aumentar sua área superficial. Assim, as amostras de argila foram ativadas (tratadas quimicamente) com soluções ácidas diluídas [7,8,9] ou com solução alcalina diluída [2].

2.4. Otimização dos Parâmetros de Adsorção

Para determinar as melhores condições de adsorção, foram testadas as influências da variação do pH da solução contendo o adsorvato [2,7,8,9], efeito da proporção adsorvente/adsorvato [7], efeito do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato [2,7,8,9], efeito da concentração inicial do adsorvato [2,7,8,9], efeito da competição iônica [7] e o efeito da força iônica [7]. Os resultados obtidos no estudo dos parâmetros de adsorção foram empregados para determinação das isotermas de adsorção de Langmuir [2,7,8,9], Freundlich [2,7,8,9] e Durbinin-Radushkevich (D-R) [7,10], que são apresentadas na sequência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Durbinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção dos íons de Cd (cádmio), Pb (chumbo), Cu (cobre), Zn (zinco), Ni (níquel) e Cr (cromo) em caulinita pura [7].

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que o modelo D-R descreve o processo de adsorção como um efeito de preenchimento dos poros, relacionados à energia livre de adsorção, mostrando que as interações resultantes foram interações físicas, devido aos valores apresentados serem inferiores a 8 kJ.mol⁻¹. Os resultados apontam que os melhores ajustes ocorrem para os íons Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺, segundo o modelo de Langmuir. Para o modelo de Freundlich os melhores ajustes ocorreram para os íons Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ [7].

Tabela 1 – Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Durbinin-Radushkevich (D-R) obtidas com os dados experimentais para os modelos de adsorção [7]

Íon	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich			Isoterma D-R			
	Q ₀ (µg·g ⁻¹)	K _L (L·mg ⁻¹)	R ²	n	K _F (µg·g ⁻¹)	R ²	q _{máx} (µg·g ⁻¹)	β (mol ² ·kJ ²)	β (kJ·mol ⁻¹)	R ²
Cd	96,15	3,586	0,8167	1,25	130	0,961	4,177	-0,0006	5,00	0,9249
Pb	192,3	0,945	0,8476	0,88	143	0,956	5,111	-0,0023	2,67	0,9471
Cu	344,82	0,805	0,537	1,45	1,55	0,888	5,199	-0,0023	2,67	0,8639
Zn	667	5,00	0,8433	7,18	701	0,199	6,784	-0,001	4,08	0,3846
Ni	166,66	6,667	0,4713	1,82	218	0,258	5,268	0,0002	2,88	0,2281
Cr	56,49	9,834	0,5632	2,92	65,14	0,265	3,884	-0,0003	7,07	0,2544

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros de Langmuir e Freundlich obtidos no estudo da adsorção de Co (cobalto) em caulinita misturada com 10% de carvão ativado. Os resultados apontam que o modelo que melhor explica o processo é o de Langmuir, todavia, ambos os modelos foram satisfatórios,

indicando que o processo de adsorção pode ocorrer tanto em modelo de monocamada quanto em modelo de múltiplas camadas [8].

Tabela 2 – Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons cobalto [8]

Langmuir				Freundlich			
Q_0 (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	1/n	R^2
0,0105	32,2	0,093 – 0,440	0,9 0,6	30,2	1,81	0,55 31	0,598

Na Tabela 3 são apresentados os valores para as isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd (cádmio), Co (cobalto) e Zn (zinco) em biomassa de raiz de *Eichhornia crassipes*. Neste caso, o modelo de Langmuir não apresentou valores significativos para adsorção dos íons de Cd e Co [11]. Resultados mais favoráveis para o Co foram obtidos pelo modelo de Freundlich, sendo a capacidade de adsorção da ordem de 80% [9]. Para os íons de cádmio, a isoterma de Langmuir foi a que apresentou melhores resultados de acordo com este estudo, indicando reação espontânea e com alta energia de ligação. Os íons de zinco não demonstraram afinidade com a biomassa estudada.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos a partir dos estudos realizados com as biomassas secas das macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes*, *Egeria densa*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata* para adsorção dos íons Cu (cobre), Mn (manganês) e V (vanádio) em soluções aquosas. Os parâmetros determinados para as isotermas de Langmuir e Freundlich, indicam que a biomassa que apresenta as melhores condições para adsorção foi a obtida a partir das amostras de *S. auriculata* para Mn e V. As biomassas de *Eichhornia crassipes*, *Egeria densa* e *Pistia stratiotes* mostraram-se adequadas apenas para a adsorção de V.

Tabela 3 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para os testes de adsorção em biomassa de *Eichhornia crassipes* dos íons cádmio, cobalto e zinco [9]

Isoterma de Langmuir					
	Q_0 (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	significância
Co	-0,0310	-6,605	-0,18 a -77,25	0,24	T > t
Cd	0,26	21,83	0,007 a 0,031	0,879	T > t
Isoterma de Freundlich					
	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	significância	
Co	1,096	0,72	0,79	T > t	
Zn	0,025	-0,521	0,23	T > t	
Cd	0,08	-2,47	0,345	T > t	

Tabela 4 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para as biomassas de *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata* [2]

Langmuir					Freundlich		
	Q ₀ (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R _L	R	K _F (mg g ⁻¹)	n	R
Isoterma de adsorção para Mn							
<i>S. auriculata</i>	0,0021	20,64	0,14	0,83	2663	0,81	0,86
Isoterma de adsorção para V							
<i>E. Crassipes</i>	0,015	30,81	0,09	0,86	47,89	3,17	0,82
<i>E. densa</i>	0,043	0,85	0,73	0,43	42,54	1,21	0,91
<i>P. stratiotes</i>	0,084	0,44	0,83	0,20	37,63	1,23	0,84
<i>S. auriculata</i>	0,075	2,14	0,53	0,51	13,15	1,31	0,93

4. CONCLUSÕES

De acordo com os estudos realizados pode-se concluir que a caulinita pura pode ser aplicada a remoção dos íons Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺. Para os testes realizados com caulinita ativada quimicamente e em mistura com carvão ativado, os resultados para adsorção dos íons cobalto em solução aquosa foram satisfatórios, mesmo na presença de íons interferentes. O uso da biomassa obtida a partir da raiz da macrófita *E. crassipes* tratada com ácido clorídrico diluído se apresentou como alternativa de baixo custo, rápida e eficiente para remoção de íons Zn²⁺ e Co²⁺ de soluções aquosas. Os resultados obtidos a partir dos testes realizados com as biomassas secas de macrófitas de *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata* para adsorção dos íons Cu²⁺ não foram favoráveis em nenhum dos testes realizados com ativação química alcalina, os testes realizados com as mesmas biomassas para os íons de manganês e vanádio se mostraram favoráveis, indicando a possibilidade de uso destes recursos para tratamento de efluentes com estes elementos para águas de reúso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CRPq/IPEN/CNEN.

REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como

estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.

2. GOMES, A. M. S. *Determinação da capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa seca de macrófitas*. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2019. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-27122019-132214/pt-br.php>. Acesso em: 21 jan. 2020.

3. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Use of research reactors for neutron activation analysis*. IAEA – TECDOC 1215, 2001.

4. SILVA, P. S. C. *Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos*. 2004. 282 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2004.

5. MOREIRA, H. S.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M. B. A. Análise por ativação com nêutrons de fitoterápicos obtidos de plantas medicinais. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; 8th MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS/15th MEETING ON REACTOR PHYSICS AND THERMAL HYDRAULICS, 30 set.-5 out. 2007, Santos–SP. *Proceedings* [...]. São Paulo: ABEN, 2007. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/18402>.

6. ZAHN, G. S.; JUNQUEIRA, L. S.; GENEZINI, F. A. CAX and Xsel: a software bundle to aid in automating NAA spectrum analysis. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 7, n. 2A, p. 1-7, 2019.

7. SORDO FILHO, G. *Estudo da adsorção de íons metálicos em caulinita para água de reúso*. 2015. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2015. DOI: 10.11606/D.85.2016.tde-25042016-102831. Acesso em: 21 jan. 2020.

8. SOUZA, E. S. *Adsorção de cobalto em caulinita*. 2017. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2017. DOI: 10.11606/D.85.2018.tde-23022018-093900. Acesso em: 21 jan. 2020.

9. OLIVEIRA, J. A. S. *Uso de macrófitas para remoção de metais em efluentes líquidos*. 2018. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São

Paulo (USP), São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/D.85.2018.tde-22102018-113828. Acesso em: 21 jan. 2020.

10. DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E.D.; RADUSHKEVICH, L.V. Sorption and structure of active carbons I. Adsorption of organic vapors. *Zh. Fiz. Khim*, v. 21, p. 1351-1362, 1947.

11. SPOSITO, G. Derivation of the freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Science Society America Journal*, v. 44, n. 3,p. 652-654, 1980.

12. MARTINS, E. C. *Caracterização e quantificação mineralógica da fração argila do horizonte Bi de cambissolo da região de Irati, Paraná, pelo método de Rietveld*. 2010. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, 2010. Disponível em: <http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2081>.

13. SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2^a ed. São Paulo: Blucher, 1975. v. 1, p. 242-250.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA INORGÂNICA DO SEDIMENTO DA LAGUNA DE PEÑA, URUGUAI

Carlos E. C. Rodrigues¹, Sandra R. Damatto¹ e Felipe García-Rodríguez²

¹ Laboratório de Radiometria Ambiental – Centro de Metrologia das Radiações
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
carlos.eduardo.rodrigues@usp.br

² Universidad de la República de Uruguay – Departamento de Geociencias
Av. 18 de Julio 1968
Montevideo, Uruguay

RESUMO

A Laguna de Peña, localizada no litoral leste do Uruguai, é um pequeno corpo d'água doce que corresponde a uma faixa sedimentar estreita chamada “La Angostura”, possui uma extensão desde o oceano Atlântico até a Laguna Negra, nas coordenadas 34°00'13.63”S – 53° 33'10.38”O. Na segunda metade do século XX, foi criado o Parque Nacional Santa Teresa, localizado na região da Laguna de Peña, o que trouxe uma forte modificação na cobertura vegetal da área de estudo. Para estimar uma possível influência humana na área, foi coletado um testemunho de sedimento no centro da lagoa, em 2016, com o objetivo de se

fazer a análise química inorgânica dos sedimentos determinando os elementos As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, U, Yb e Zn pela técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA). As amostras e materiais de referência foram irradiados por um período de seis horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm s⁻¹, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN. Os resultados obtidos de concentração dos elementos químicos foram comparados com os valores de referência da Crosta Continental Superior (UCC), e do Folhelho Norte-Americano (NASC); alguns elementos como As, Cr, Cs, Lu, Sb e U, apresentaram valores acima dos valores de referência citados. Com os resultados obtidos das concentrações dos elementos foi possível estimar o fator de enriquecimento.

1. INTRODUÇÃO

Desde sua origem, há cerca de 4,5 bilhões de anos, a Terra seguiu uma evolução determinada pelas forças geológicas. Nos últimos três bilhões de anos, a vida floresceu em nosso planeta de modo lento, inicialmente. A espécie humana apareceu há 200 mil anos e evoluiu a ponto de desenvolver a civilização que do planeta [1].

Desde os anos 80, alguns pesquisadores começaram a definir o termo Antropoceno como uma época em que os efeitos da humanidade estariam afetando globalmente nosso planeta [1]. Paul Crutzen [2] foi um dos principais autores, que nos anos 2000, auxiliaram na população do termo discutindo o que seria essa nova era geológica da Terra.

Segundo Galuszka [3] a relação entre as alterações naturais e as proporcionadas pela ação antrópica nas espécies químicas é uma questão que envolve implicações importantes em algumas áreas, por exemplo, geologia, biologia e geoquímica.

Existe no Uruguai, particularmente na região sudeste, várias investigações que apontam a presença de impactos humanos sobre diferentes ambientes no período do Holoceno [4,5].

A compreensão dos impactos causados pela sociedade humana sobre as mudanças ambientais é um dos pontos centrais das pesquisas na atualidade [6,7].

Para auxiliar nessa compreensão, o presente trabalho caracterizou inorganicamente um testemunho de sedimento, determinando os elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, e Zn pela técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental, proveniente do litoral leste do Uruguai, mais precisamente do corpo d'água chamado

Laguna de Peña. Com os resultados obtidos da concentração química inorgânica tentou buscar uma possível influência antrópica no local estudado verificando se os elementos químicos determinados estavam enriquecidos quando comparados aos valores de referência da Crosta Continental Superior [8].

2. METODOLOGIA

2.1. Área de estudo

A Laguna de Peña, localizada no litoral leste do Uruguai, é um pequeno corpo d'água doce que corresponde a uma faixa sedimentar estreita chamada “La Angostura” e possui uma extensão desde o oceano Atlântico até a Laguna Negra, nas coordenadas 34°00'13.63”S – 53° 33'10.38”O. Na segunda metade do século XX, foi criado o Parque Nacional Santa Teresa, localizado na região da Laguna de Peña, o que trouxe uma forte modificação na cobertura vegetal da área de estudo [4,5].

2.2. Amostragem e pré-tratamento das amostras

O testemunho de sedimento foi coletado na área central da Laguna de Peña utilizando-se um amostrador de sedimentos manual. O testemunho foi seccionado a cada 2 cm, as amostras foram pesadas e secas em estufa a 60°C e peneiradas em malha 0,0063 mm com água superpura.

2.3. Análise por ativação com nêutrons instrumental – INAA

No presente trabalho, foram analisados os elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, e Zn. As amostras e materiais de referência foram irradiados por um período de 6h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 1012 n cm⁻² s⁻¹ no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN. Aproximadamente 200 mg das amostras de sedimento e 180 mg dos materiais de referência foram pesados e submetidos à irradiação por 6 horas; para a validação dessa metodologia foram utilizados os materiais de referência Montana II Soil – SRM 2711a e Sedimento Marinho – SEM 2702, ambos do Nist e Sedimento de Lago – IAEA-SL-3 da IAEA.

A determinação dos elementos As, Br, La, Nd, Sb, Sm, Tb, U e Yb foi realizada após 7 dias da irradiação das amostras e os demais elementos após 15 dias. Utilizou-se um detector germânio hiperpuro (HPGe) com janela de berílio modelo GMX 25190 com 23% de eficiência relativa e resolução 2,1 keV relativo

ao ^{60}Co , da marca ORTEC, associado a um sistema eletrônico e programa de análise de espectros InterWinner-WinnerGamma 6.0 da ORTEC [9].

2.4. Avaliação do enriquecimento do sedimento

O fator de enriquecimento (FE) é um método utilizado para analisar a influência antropogênica em um determinado ambiente, verificando se um elemento químico está enriquecido quando comparado com valores de referência. Neste método utiliza-se elementos que se mantêm imóveis durante o intemperismo, como o Al, ou que variem pouco como Hf e Sc, como normalizadores. Os valores de referência utilizados foram os da Crosta Continental Superior (CCS) [8] e o cálculo do fator de enriquecimento seguiu os procedimentos propostos por Damatto [10].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios, mínimo e máximo de concentração em mg kg^{-1} , dos elementos determinados e também os valores de referência da Crosta Continental Superior-CCS [8]. Os elementos As, Br, Cr, Lu, Nd, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, U, e Yb apresentaram valores superiores aos da CCS, indicando o enriquecimento desses elementos no ambiente estudado.

Na Figura 1 são apresentados os resultados dos elementos que apresentaram valores de concentração acima da CCS, em função da profundidade.

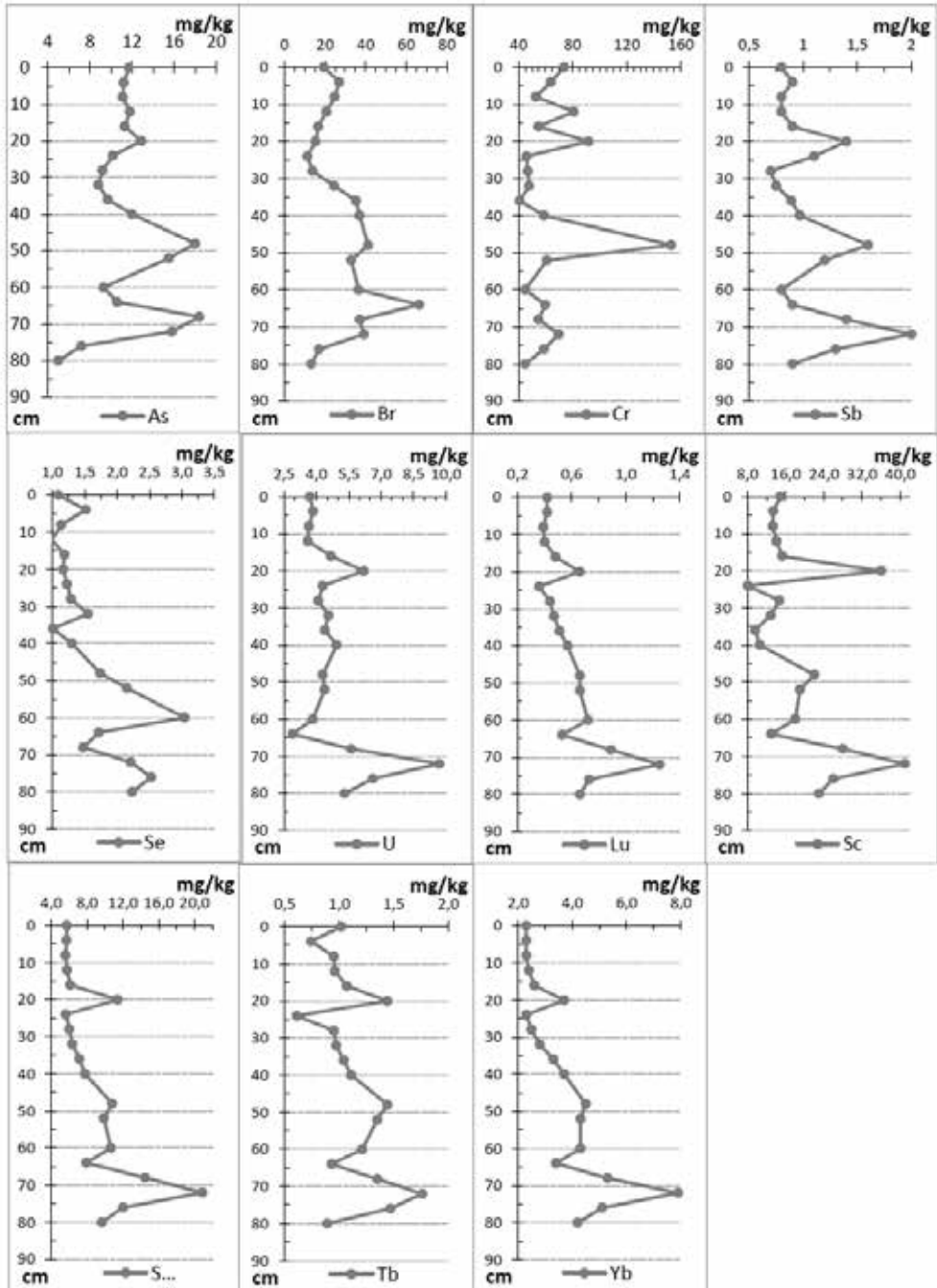
Na Figura 2 é apresentado o FE dos elementos estudados, exceto para o elemento Nd pois o mesmo apresentou concentração detectável somente em algumas fatias do testemunho.

Utilizando a classificação proposta por Sutherland [11], observou-se que os elementos químicos Ba, Ce, Co, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Rb, Sc, Tb, Th, Yb apresentaram baixo enriquecimento (valores < 2), os elementos Cr, Cs, Sm, Se U, Zn enriquecimento moderado (valores 2 a 5) e os elementos As, Sb e Br apresentam enriquecimento muito alto (valores > 5 a 40). Nenhum elemento apresentou valores acima de 40, ou seja, enriquecimento muito severo.

Tabela 1 – Valores médios, mínimo e máximo de concentração em mg kg⁻¹, dos elementos determinados

Elemento	Média	Min	Máx	CCS	Elemento	Média	Min	Máx	CCS
As	11,6	5,0	18,4	2	Na	4,51	2,49	5,78	2,57
Ba	478	255	999	668	Nd	35	26,6	52,8	25,9
Br	28	11,3	66,5	1,6	Rb	123	81	218	110
Ce	79	43	141	65,7	Sb	1,0	0,7	2,0	0,31
Co	21	7,6	45,5	11,6	Sc	18,6	8,1	40,7	7
Cr	64	41	153	35	Se	1,63	0,99	3,04	0,083
Cs	13	4	30	5,8	Sm	9,0	5,61	20,9	4,7
Eu	1,8	0,6	4,3	0,95	Ta	0,78	0,57	1,08	1,5
Fe (%)	5,04	2,2	11	3,09	Tb	1,11	0,61	1,76	0,5
Hf	4,6	2,7	7,9	5,8	Th	12	7	18	10,3
K (%)	1,16	0,5	1,6	2,9	U	4,77	2,89	9,70	2,5
La	38	17	79	32,3	Yb	3,6	2,3	7,9	1,5
Lu	0,59	0,36	1,25	0,27	Zn	153	31,2	508	52

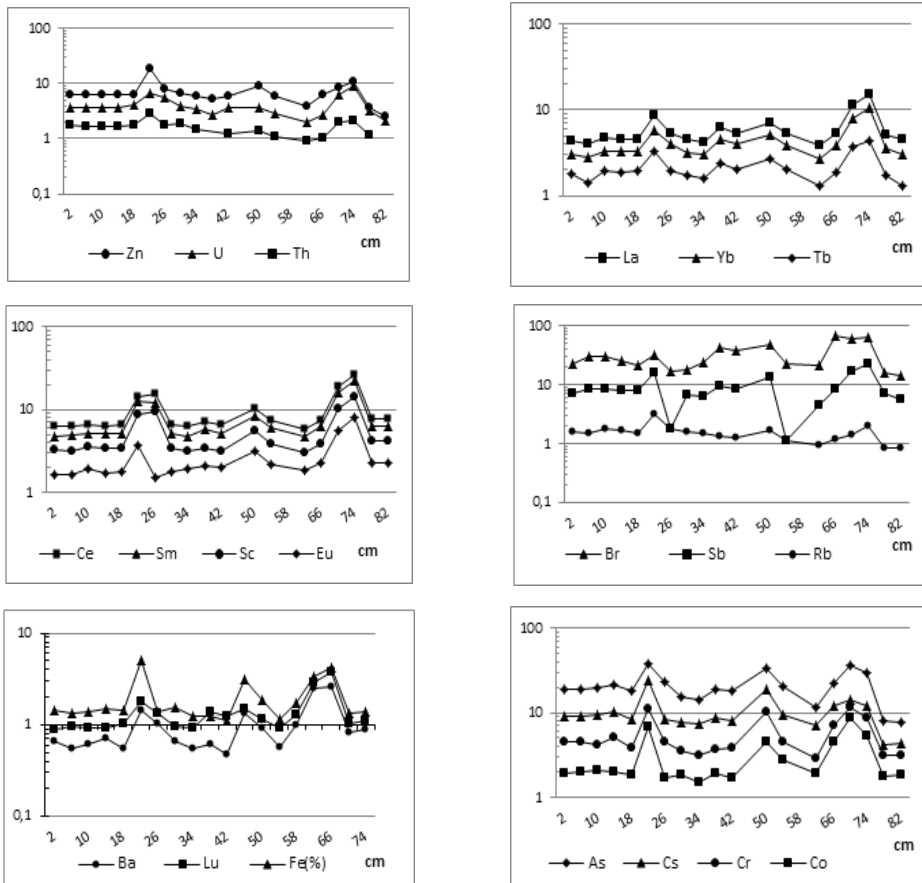
Figura 1 – Elementos com valores de concentração superiores ao CCS em função da profundidade.



4. CONCLUSÃO

O presente trabalho realizou uma caracterização inorgânica dos sedimentos da Laguna de Peña localizada no Uruguai, utilizando a técnica de análise por ativação com neutros, instrumental e com os resultados obtidos de concentração calculou-se o fator de enriquecimento dos elementos com relação aos valores da Crosta Continental Superior. Verificou-se que entre todos os elementos estudados somente o As apresentou valores considerados muito altos de enriquecimento em praticamente todas as fatias analisadas da coluna sedimentar e os elementos Cr e o Se apresentaram enriquecimento moderado. Esses resultados de valores de enriquecimento sugerem uma ação antrópica na Laguna de Peña que poderiam ser comprovados com mais estudos nos arredores da Laguna, como no solo e água e não somente do sedimento.

Figura 2 – Fator de enriquecimento dos elementos estudados em função da profundidade.



REFERÊNCIAS

1. ARTAXO, P. Uma nova era geológica em nosso planeta: o Antropoceno? *Revista USP*, v. 103, p.13-24, 2014.
2. CRUTZEN, P. J. Geology of Mankind. *Nature*, v. 415, p. 23, 2002.
3. GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments of Lake Wigry and selected rivers near Suwaki, northeastern Poland. *Prace Komisji Paleogeografii Czwartorze du Polska Akademia Umiejetnos'ci* (in polish with english summary), v. 2, p. 49-54, 2004.
4. PUERTO, L. *Interrelaciones humano-ambientales durante el Holoceno tardío en el este del Uruguay: cambio climático y dinámica cultural*. 2015. Tesis (Doctorado en Ciencias Biológicas – Ecología) – Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), Facultad de Ciencias, Universidad de la República (Uruguay), 2015.
5. INDA, H. *El Antropoceno en el sudeste del Uruguay: casas, indicadores y consecuencias*. Tesis (Doctorado) – Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), Facultad de Ciencias, Universidad de la República (Uruguay), 2016.
6. ANDERSON, D.; MAASCH, K.; SANDWEISS, D.; MAYEWSKI, P. A. Climate and culture change: exploring Holocene transitions. In: ANDERSON, D. G.; MAASCH, K.; SANDWEISS, D. (eds.). *Climate change and cultural dynamics: a global perspective on mid-holocene transitions*. Elsevier/Academic Press, 2007. p. 1-23.
7. RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JR., H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *Rem. Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 62, n. 2, p. 155-165, 2009.
8. WEDEPOHL, K. H. “The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, v. 59, p. 1217-1232, 1995.
9. ORTEC. INTERWINNER™ 6.0 MCA. *Emulation, Data and Analysis software for gamma and alpha spectroscopy*. IW B-32 2004. Oak Ridge, TN, EUA, 2004.
10. DAMATTO, S. R. *Radionuclídeos naturais das séries do ²³⁸U e ²³²Th, elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimento da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas*. 2010. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN),

Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010. DOI: 10.11606/T.85.2010.tde-29082011-104225.

11. SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geo*, v. 39, n. 6, p. 611-627, 2000.

QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AVES MARINHAS POR MEIO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

Carolina Y. S. Theophilo¹, Fernanda I. Colabuono², Rosalinda C. Montone², Rubens C. L. Figueira², Maria V. Petry³ e Edson G. Moreira¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
carolina.theophilo@gmail.com

²Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo
Praça do Oceanográfico, 191
05508-120 São Paulo, SP

³Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos)
Av. Unisinos, 950
93020-190 São Paulo, RS

RESUMO

Existem elementos químicos que são necessários para a manutenção das vias metabólicas dos organismos, quando essenciais pequenas quantidades são suficientes, porém se os elementos estão em concentrações maiores do que as necessárias ou se não são essenciais podem acabar se acumulando no organismo e trazendo malefícios. O acúmulo desses elementos pode ocorrer nos organismos marinhos por meio da alimentação ou da contaminação ambiental e pode ser um grande problema, principalmente, para os indivíduos que possuem vida longa e que estão no topo da teia trófica, como é o caso de algumas aves marinhas. Como as aves marinhas são organismos sensíveis a mudanças no meio ambiente, sendo considerado um dos grupos de vertebrados mais ameaçados devido os impactos antrópicos causados nos oceanos, esse trabalho teve como objetivo quantificar Hg e Se em penas do Petrel-gigante-do-sul (*Macronectes giganteus*) e Br, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na e V em penas do Albatroz-de-sobrancelha-negra (*Thalassarche melanophris*) e da Pardela-preta (*Procellaria aequinoctialis*) por meio da INAA. As penas de Petrel-gigante-do-sul foram coletadas no Arquipélago das Shetland do Sul, Antártica, enquanto as penas da Pardela-preta e do Albatroz-de-sobrancelha-negra foram coletadas no sul do Brasil em parceria com o Projeto Albatroz. Nas penas do Petrel-gigante-do-sul as concentrações obtidas de mercúrio variaram entre 2,6 e 14,4 mg kg⁻¹, e a de Se, entre 1,5 e 10,4 mg kg⁻¹. As concentrações de Hg foram mais altas do que as encontradas em estudos similares, provavelmente essa alta concentração se deve a dieta dessa espécie que é composta por presas de níveis tróficos maiores. Enquanto os resultados obtidos nas penas da Pardela-preta e do Albatroz-de-sobrancelha-negra não foram mais altos que os de outros estudos encontrados na literatura, com exceção do Br. Também, não foram encontradas diferenças significativas entre as médias dos elementos encontradas nessas duas espécies.

1. INTRODUÇÃO

As aves marinhas são bastante sensíveis a mudanças no meio ambiente e a impactos cumulativos devido a sua grande longevidade [1], isso faz com que elas sejam o grupo de vertebrado mais ameaçado devido aos impactos causados nos oceanos por ações humanas. Ser sensível às alterações faz com que elas sejam comumente usadas para o monitoramento da poluição marinha [2]. Estudos ecológicos com indicadores biológicos são proeminentes em pesquisas de monitoramento do meio ambiente. Embora as variações físicas, químicas e biológicas

sejam características intrínsecas dos ecossistemas e os dados físico-químicos sejam indispensáveis para a avaliação das mudanças em um determinado ambiente, parâmetros biológicos podem fornecer informações mais detalhadas sobre o verdadeiro efeito das flutuações ambientais na vida dos organismos [3].

Nos estudos de monitoramento ambiental com aves, a pena é um dos principais tecidos para a quantificação de elementos químicos, isso porque é possível coletá-la das aves vivas causando um menor impacto aos indivíduos. Os elementos são depositados na pena a partir da corrente sanguínea durante o seu crescimento, alguns não ficam ligados estruturalmente, mas outros, como, por exemplo, o Hg, é ligado à queratina durante o crescimento das penas [4]. Além das penas serem uma matriz adequada para a quantificação de elementos, a pena é a maior rota de eliminação de Hg nas aves marinhas [5].

O Hg e outros elementos, como o Pb e Cd, não possuem função alguma no metabolismo, outros mesmo que essenciais, como, por exemplo, Cu, Na, K, Zn, em concentrações maiores que as necessárias acabam se tornando tóxicos [6,7]. Devido à importância da quantificação de elementos químicos em penas de aves, França e colegas [8] quantificaram dezoito elementos por meio da k0-INAA em penas de diferentes espécies de aves de distintos ecossistemas, e concluíram que os resultados por meio dessa técnica foram satisfatório e condizentes, eles encontraram altas concentrações de Hg, Cr, Ni e Sb na Lagoa Olho D'Água em Recife, um dos pontos de coleta mais poluídos. Haskins e colegas [9] fizeram um estudo comparativo com partes diferentes da mesma pena de Urubu-de-cabeça-vermelha (*Cathartes aura*), quantificaram As, Cr, Hg, Se e Sb por meio da INAA e ICP-MS e não observaram diferenças significativas entre os dois métodos.

Devido à importância da quantificação dos elementos químicos em penas de aves marinhas, esse trabalho teve como objetivo quantificar Hg e Se em penas de Petrel-gigante-do-sul (*Macronectes giganteus*) e Br, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na e V em penas do Albatroz-de-sobrancelha-negra (*Thalassarche melanophris*) e da Pardela-preta (*Procellaria aequinoctialis*). Essas três espécies pertencem a ordem dos Procellariiformes e as quantificações foram realizadas por meio da INAA.

Além da pena ser uma matriz adequada para a quantificação dos elementos de interesse, a INAA possui várias vantagens para essa análise. Segundo Movalli e colegas [10], a INAA é uma técnica adequada para quem não tem como substituir a amostra, como no caso de amostras de museus ou com a massa pequena, pois a INAA é um método não destrutível e pode utilizar massas muito pequenas para que seja realizada. Além disso, a INAA possui limites de detecção muito baixos, com alta sensibilidade e faz com que seja uma alternativa para a medição

de elementos traços e com uma única análise é possível determinar diversos elementos de uma vez [10].

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta das amostras

Para a realização desse estudo, foram usados três tipos de penas de Petrel-gigante-do-sul (primária, secundária e dorsal), as penas primárias e secundárias do Petrel-gigante-do-sul foram fornecidas pelo Laboratório de Ornitologia e Animais Marinhos (LOAM) da Universidade Unisinos. As penas dorsais foram coletadas por meio de um estudo colaborativo entre LOAM (Unisinos) e o Laboratório de Marinha Química Orgânica (LabQOM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Já do Albatroz de-sobrancelha-negra e da Pardela-preta foram utilizadas penas primárias que foram coletadas em parceria com o Projeto Albatroz, essas amostras foram obtidas de aves mortas acidentalmente pela pesca de espinhel pelágico no sul do Brasil, entre latitudes de 27°S e 34°S e longitudes de 47°W a 52°W entre julho de 2006 e junho de 2008.

As penas de Petrel-gigante-do-sul foram coletadas na Ilha Rei George (62°11' S, 58°27' W) e Ilha do Elefante (61°13'S, 55°21' W), essas ilhas pertencem ao Arquipélago das Shetland do Sul. As penas dorsais foram coletadas em novembro e dezembro de 2012 e as primárias e secundárias foram coletadas em novembro de 2011.

2.2. Preparo das amostras e dos padrões sintéticos dos elementos de interesse

Após chegarem ao laboratório as penas foram limpas com acetona P.A. para que fossem removidos os contaminantes que estivessem presos à superfície e foram moídas em moinho criogênico (6770 Freezer/Mill SPEX SamplePrep).

Para a quantificação de Hg e Se nas penas de Petrel-gigante-do-sul foram pesadas alíquotas entre 30 e 100 mg. E para a quantificação de Br, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na e V nas penas do Albatroz-de-sobrancelha-negra e na Pardela-preta foram pesadas alíquotas de 100 mg. Também, foram pesadas alíquotas de materiais de referência certificado (MRC) para o controle analítico dos dados.

Os padrões dos elementos de interesse foram preparados a partir de soluções com concentrações conhecidas (SPEX CertiPrep), essas soluções foram pipetadas em papel filtro e secas à temperatura ambiente. Para o padrão de Hg, antes de

pipetar a solução padrão de Hg foi pipetada uma solução de tiocetamida para evitar a perda do Hg por volatilização durante a irradiação.

2.3. Quantificação dos elementos de interesse por INAA

Para a quantificação de Br, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na e V por INAA as alíquotas das amostras foram irradiadas junto com os padrões dos elementos de interesse e o MRC na Estação Pneumática do Reator de Pesquisa IAEA-R1 por trinta segundos. E, para a quantificação de Hg e Se, o lote de irradiação também era composto pelas alíquotas das amostras, o MRC e os padrões de Hg e Se, porém, foram irradiados por uma hora no Núcleo do Reator de Pesquisas IAEA-R1.

Para ambas as irradiações as medições da radiação gama foram realizadas em um detector de germânio de alta pureza Canberra e os espectros foram coletados e processados pelo programa Canberra Genie 2000. A Tabela 1 apresenta os dados dos radionuclídeos quantificados neste estudo. As concentrações dos elementos foram calculadas usando uma planilha (Microsoft Excel).

Tabela 1 – Dados dos radionuclídeos usados para a quantificação dos elementos [11]

Elemento	Radionuclídeo	Meia-vida	Energia (keV)
Br	82Br	17,68 min	616,3
Cl	38Cl	37,24 min	1642,7
Cu	66Cu	5,10 min	1039,2
Hg	197Hg	2,67 dias	77,34
	203Hg	46,61 dias	279,20
K	42K	12,36 h	1524,4
Mg	27Mg	9,46 min	843,3
Mn	56Mn	2,58 h	846,8
Na	24Na	14,96 h	1368,6
Se	75Se	119,77dias	136,0
			264,66
			400,66
V	52V	3,75 min	1434,1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Quantificação dos elementos nos materiais de referência certificados

Os elementos de interesse também foram quantificados em MRC para que houvesse o controle analítico dos dados obtidos. O material IAEA 085 produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica foi analisado para a quantificação de Hg, o material de tecido de peixe para as quantificações de Hg e Se e o material de tecido de mexilhão para as quantificações de Br, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na e V. Os materiais de referência de tecido de peixe e tecido de mexilhão foram produzidos no Laboratório de Ativação com Nêutrons do Centro do Reator de Pesquisas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. A Tabela 2 apresenta os dados obtidos para os MRC.

Tabela 2 – Resultados obtido, em mg kg⁻¹, nos materiais de referência certificados

MRC	Elemento	Valor Certificado	Valor Obtido ^b
IAEA 085	Hg	23,2 (22,4 – 24,0) ^a	22,4 ± 1,3
Tecido de peixe	Hg	0,88 ± 0,12 ^c	1,09 ± 0,03
	Se	2,95 ± 0,14 ^c	3,20 ± 0,67
Tecido de mexilhão	Br	250 ± 42 ^c	224 ± 73
	Cl%	3,62 ± 0,43 ^c	3,94 ± 0,64
	Cu	11,7 ± 1,5 ^c	13,4 ± 0,73
	K%	0,81 ± 0,11 ^c	0,740 ± 0,0066
	Mg%	0,360 ± 0,0043 ^c	0,34 ± 0,021
	Mn	23,4 ± 3,1 ^c	21,2 ± 0,73
	Na%	2,27 ± 0,36 ^c	2,19 ± 0,18
	V	2,89 ± 0,82 ^c	2,52 ± 0,10

a: valor certificado ± intervalo de confiança; b: média ± desvio padrão; c: valor certificado ± certeza expandida, k=2.

3.2. Quantificação dos elementos nas penas das aves

A Tabela 3 apresenta as concentrações de Hg e Se quantificadas nas penas primárias, secundárias e dorsais do Petrel-gigante-do-sul obtidas por meio da INAA Já a Tabela 4 apresenta as concentrações dos elementos de interesse nas penas do Albatroz-de- sobranceira-negra e da Pardela-preta.

Tabela 3 – Concentrações de Hg e Se em penas de Petrel-Gigante-do-Sul

Pena	Elemento					
	Hg			Se		
	$\bar{X} \pm DP$	Min – Max	n	$\bar{X} \pm DP$	Min – Max	N
Dorsal	4,0 ± 1,2	2,8 – 7,0	7	4,0 ± 1,2	2,4 – 6,1	7
Primária	7,1 ± 3,4	2,6 – 11,4	7	5,6 ± 2,8	2,9 – 10,4	7
Secundária	6,7 ± 4,4	2,6 – 14,4	7	3,3 ± 1,4	1,5 – 6,2	7

Tabela 4 – Concentrações dos elementos de interesse nas penas de Albatroz-de-sobrancelha-negra e da Pardela-preta

Pardela-preta				Albatroz-de-sobrancelha-negra		
Elemento	$\bar{X} \pm DP$	Min – Max	n	$\bar{X} \pm DP$	Min – Max	n
Br (mg kg ⁻¹)	0,34 ± 0,16	0,13 – 0,57	10	2,0 ± 1,3	0,12 – 3,6	10
Cl (g kg ⁻¹)	14,3 ± 5,2	4,3 – 21,3	10	14,4 ± 6,9	6,7 – 26,7	10
Cu (mg kg ⁻¹)	1,7 ± 1,2	0,76 – 4,6	9	1,4 ± 0,91	0,03 – 1,9	4
K (g kg ⁻¹)	1,0 ± 0,55	0,39 – 2,4	10	0,96 ± 0,35	0,50 – 1,4	10
Mg (g kg ⁻¹)	1,1 ± 0,17	0,81 – 1,4	10	1,2 ± 0,25	0,85 – 1,6	10
Mn (mg kg ⁻¹)	0,88 ± 0,79	0,17–3,0	10	0,66 ± 0,25	0,36 – 1,3	10
Na (g kg ⁻¹)	4,3 ± 1,5	2,4 – 6,7	10	5,8 ± 1,9	3,4 – 9,2	10
V (mg kg ⁻¹)	0,12 ± 0,09	0,01 – 0,28	8	0,19 ± 0,14	0,02 – 0,43	6

Dada sua toxicidade e a tendência a bioacumular, o Hg se tornou uma grande preocupação para instituições políticas e agências ambientais [12]. O Hg também é uma neurotoxina potente que pode causar deficiências reprodutivas, afetar o período de incubação e causar danos fisiológicos nas aves marinhas [13,14].

Entretanto, nas penas das aves, as concentrações de Hg não representam as concentrações dos órgãos internos no momento da amostragem, mas as concentrações que esses indivíduos possuíam antes da última muda [15]. Acredita-se que o Hg acumulado nos órgãos internos deixa esses tecidos antes do início da muda e se acumula no sangue, quando ocorre a muda, o Hg seria acumulado nas penas como uma forma de excreção [16].

Além da pena, a eliminação de elementos por meio do ovo também é considerada uma rota de desintoxicação de elementos. Ackerman e colegas [17] observaram uma relação entre o Hg e o Se encontrado em ovos de aves com tecidos internos da mãe, Se encontrado em ovos foi correlacionado com a concentração de Se no fígado das mães, e o Hg se correlaciona com sangue, rim, músculo e fígado.

O Se é necessário em quantidades muito pequenas, por exemplo, ele é usado no sistema imunológico, concentrações ligeiramente superiores às necessárias

para a homeostase tornam o Se tóxico [18,19]. A concentração necessária desse elemento varia de acordo com a espécie, concentrações entre 1 mg kg⁻¹ e 4 mg kg⁻¹ são considerados basais, o excesso pode causar comprometimento da condição corporal e pode afetar a reprodução em aves adultas [18,19].

Elementos como Cu, K, Na, Fe são essenciais e são encontrados no sistema biológico dos organismos para a manutenção das atividades metabólicas, mas mesmo tendo função metabólica, se estiverem em quantidades maiores que o necessário, podem se acumular e se tornar prejudiciais [20, 21]. Nas aves marinhas, existe uma glândula, chamada glândula de sal, que é responsável por eliminar o excesso de sal no organismo da ave, uma vez que elas ingerem água salgada [22], mas o Na é o principal eletrólito usado no controle osmótico do plasma [23] e concentrações adequadas de Na e K são necessárias para a operação da bomba de sódio-potássio, que está envolvida no processo natural de contração muscular, incluindo o músculo cardíaco [24]. No entanto, em altas concentrações, os íons Na⁺ se acumulam e podem causar uma maior retenção de água, levando a um aumento no líquido extracelular e no sangue, como resultado, há um aumento do trabalho cardíaco [23]. Altas concentrações de K em aves podem causar fraqueza muscular, paralisia e problemas cardíacos [23].

Não há leis sobre concentrações máximas de elementos em animais selvagens para evitar efeitos deletérios, mas as concentrações podem ser comparadas com outros estudos já realizados. Quando comparado com outros estudos as concentrações de Cu e Mn são inferiores às encontradas para o Albatroz-de-sobrancelha-negra e para a Pardela-preta [25-27]. No entanto, as concentrações de V encontradas para essas duas espécies são semelhantes entre este estudo e o estudo de Anderson e colegas [27].

Foi realizado um teste t para comparar as concentrações de Br, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, V encontradas no Albatroz-de-sobrancelha-negra e na Pardela-preta, não foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) para a maioria dos elementos, com exceção do Br que foi encontrado em maior concentração no Albatroz-de-sobrancelha-negra. O Br é um elemento que ocorre naturalmente, pode ocorrer em diferentes formas nas águas do mar e na crosta terrestre, pode causar irritação na pele, membranas mucosas e tecidos [19]. Br está presente em alguns compostos utilizados em retardantes de chama utilizado em muitos produtos, como plásticos e espuma [28, 29]. O uso desses compostos é crescente e alguns estudos mostraram que são capazes de causar danos à vida selvagem, em aves eles podem causar, por exemplo, alterações reprodutivas e afetar a tireoide [28,29]. Já o Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, V são elementos essenciais para atividades

metabólicas, concentrações semelhantes para a maioria dos elementos podem ser devida a alimentação semelhante nessas duas aves marinhas, ambas se alimentam principalmente de peixes, crustáceos, cefalópodes, além das descartes de pescas [30,31].

As concentrações de Se encontradas no Petrel-gigante-do-sul são semelhantes às encontradas em outros estudos da literatura, mas se comparadas com a concentração de Se no sangue dessa espécie a da pena é cerca de vinte vezes menor [16]. Enquanto a concentração de Hg nessa espécie foi maior que do que as encontradas em outras aves marinhas, porém, González-Sólis e colegas [16] também encontraram concentrações semelhantes de Hg no sangue do Petrel-gigante-do-sul, segundo os autores as altas concentrações de Hg no sangue podem estar relacionadas ao período de pré-muda.

4. CONCLUSÕES

Os objetivos propostos por esse estudo foram cumpridos. O Hg e Se foram quantificados nos três tipos de pena de Petrel-gigante-do-sul e altas concentrações de Hg foram encontradas nas três penas, dessa forma esses resultados podem corroborar com a hipótese de que as penas são uma via de eliminação de Hg para as aves marinhas. As concentrações de Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na e V foram quantificadas no Albatroz-de-sobrancelha-negra e na Pardela-preta e não apresenta concentrações mais altas que as encontradas na literatura, com exceção do Br, que ficou mais alto no Albatroz-de-sobrancelha-negra e pode causar efeitos deletérios nas aves. Os resultados obtidos podem colaborar para um banco de dados sobre a concentração de elementos nessas aves e dessa forma contribuir para a proteção dessas espécies, uma vez que grandes esforços são realizados para proteger os Procellariiformes.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Projeto Albatroz pela coleta das amostras de penas da Pardela-preta e do Albatroz-de-sobrancelha-negra e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de doutorado cedida.

REFERÊNCIAS

- [1] FURNESS, R. W.; CAMPHUYSEN, C. J. Seabirds as monitors of the marine environment. *J Mar Sci*, v. 54, p. 726-737, 1997.
- [2] CALLE, P. *et al.* Mercury accumulation in sediments and seabird feathers from the Antarctic Peninsula. *Mar Pollut Bull*, v. 91, p. 410-417, 2015.
- [3] RAMOS, J. A. *As aves marinhas como indicadores ecológico*”. Universidade de Coimbra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010. 17 p. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10316/13282>.
- [4] MOVALLI, P. *et al.* Retrospective biomonitoring of mercury and other elements in museum feathers of common kestrel *Falco tinnunculus* using instrumental neutron activation analysis (INAA). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 24, p. 25986-26005, 2017.
- [5] BEARHOP, S.; RUXTON, G. D.; FURNESS, R. W. Dynamics of mercury in blood and feathers of great skuas. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 19, p. 1638-1643, 2000.
- [6] CARRAVIERI, A. *et al.* Moulting patterns drive within-individual variations of stable isotopes and mercury in seabird body feathers: Implications for monitoring of the marine environment. *Mar. Biol.*, v. 161, p. 963-968, 2014.
- [7] BURGER, J. Temporal trends (1989-2011) in levels of mercury and other heavy metals in feathers of fledgling great egrets nesting in Barnegat Bay, NJ. *Environ. Res.*, v. 122, p. 11-17, 2013.
- [8] FRANÇA, E. J. k0-INAA for determining chemical elements in bird feathers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res A*, v. 622, p. 473-478, 2010.
- [9] HASKINS, S. D.; KELLY, D. G.; WEIR, R. D. Trace element analysis of turkey vulture (*Cathartes aura*) feathers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 295, p. 1331-1339, 2012. DOI:10.1007/s10967-012-1910-z.
- [10] MOVALLI, P. *et al.* Retrospective biomonitoring of mercury and other elements in museum feathers of common kestrel *Falco tinnunculus* using instrumental neutron activation analysis (INAA). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 24, p. 25986-26005, 2017.
- [11] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical aspects of operating a Neutron Activation Analysis Laboratory*. Vienna: IAEA-Tecdoc-564, 1990.

- [12] TAVARES, S. *et al.* Influence of age, sex and breeding status on mercury accumulation patterns in the wandering albatross *Diomedea exulans*. *Environ. Pollut.*, v. 181, p. 315-320, 2013.
- [13] POLITO, M. J. *et al.* Differing foraging strategies influence mercury (Hg) exposure in an Antarctic penguin community. *Environ. Pollut.*, v. 218, p. 196-206, 2016.
- [14] FORT, J. *et al.* Does temporal variation of mercury levels in Arctic seabirds reflect changes in global environmental contamination, or a modification of Arctic marine food web functioning? *Environ. Pollut.*, v. 211, p. 382-388, 2016.
- [15] FROMANT, A. *et al.* Wide range of metallic and organic contaminants in various tissues of the Antarctic prion, a planktonophagous seabird from the Southern Ocean. *Sci. Total Environ.*, v. 544, p. 754-764, 2016.
- [16] GONZÁLEZ-SOLÍS, J.; SANPERA, C.; RUIZ, X. Metals and selenium as bioindicators of geographic and trophic segregation in giant petrels *Macronectes spp.* *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, v. 244, p. 257-264, 2002.
- [17] ACKERMAN, J. T. *et al.* Maternal transfer of contaminants in birds: mercury and selenium concentrations in parents and their eggs. *Environ. Pollut.*, v. 210, p. 145-154, 2016.
- [18] PHILPOT, S. M. *et al.* Trace element concentrations in feathers of seven petrels (*Pterodroma spp.*). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 16, p. 9640-9648, 2019.
- [19] PICONE, M. *et al.* Accumulation of trace elements in feathers of the Kentish plover (*Charadrius alexandrinus*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 179, p. 62-70, 2019. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.04.051.
- [20] ABDALLAH, M. A. M. Trace elements levels in some commercially valuable fish species from coastal waters of Mediterranean Sea, Egypt. *Journal of Marine Systems*, v. 73, p. 114-122, 2000.
- [21] AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
- [22] SCHREIBER, E. A.; BURGER, J. (eds.). *Biology of marine bird*. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2001.
- [23] THRALL, M. A. *et al.* *Veterinary Hematological and Clinical Chemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.
- [24] VOET, D.; VOET, J. *Bioquímica*. Porto Alegre: Artmed, 2006.

- [25] CIPRO, C. V. Z. *et al.* Trace elements in tissues of white-chinned petrels (*Procellaria aequinoctialis*) from Kerguelen waters, Southern Indian Ocean. *Polar Biology*, v. 37, p. 763-771, 2014.
- [26] PON, J. P. S. *et al.* Trace metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in feathers of Black-browed Albatross (*Thalassarche melanophrys*) attending the Patagonian Shelf. *Mar. Environ. Res.*, v. 72, p. 40-45, 2011.
- [27] ANDERSON, O. R. J. *et al.* Element patterns in albatrosses and petrels: influence of trophic position, foraging range, and prey type. *Environ Pollut*, v. 158, p. 98-107, 2010.
- [28] MARTEINSON, S. C. *et al.* The Flame Retardant β -1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoethyl) cyclohexane: fate, fertility, and reproductive success in American Kestrels (*Falco sparverius*). *Environ. Sci. Technol.*, v. 46, p. 8440-8447, 2012.
- [29] GAUTHIER, L. T. *et al.* Temporal trends and spatial distribution of non-polybrominated diphenyl ether flame retardants in the eggs of colonial populations of Great Lakes Herring Gulls. *Environ. Sci. Technol.*, v. 43, p. 312-317, 2008.
- [30] ACAP. AGREEMENT ON THE CONSERVATION OF ALBATROSSES AND PETRELS. *Species assessment: Black-browed albatross Thalassarche melanophris*. 2009. Disponível em: <http://www.acap.aq/acap-species>.
- [31] ACAP. AGREEMENT ON THE CONSERVATION OF ALBATROSSES AND PETRELS. *Species assessment: White-chinned Petrel Procellaria aequinoctialis*. 2009. Disponível em: <http://www.acap.aq/acap-species>.

AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM PERFIS DE SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO PONTE NOVA, SÃO PAULO

Claudia S. C. de Arruda¹, Robson L. Franklin² e Ana Maria G. Figueiredo¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN – SP)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

claudia.scarruda@gmail.com

²Setor de Química Inorgânica – ELAI – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Av. Professor Frederico Hermann Jr., 345

05459-900, São Paulo – SP

RESUMO

O estudo da distribuição de metais nos sedimentos é muito importante do ponto de vista da poluição ambiental. Um dos objetivos do estudo da poluição por metais em sedimentos estuarinos é o registro histórico de atividade antrópica. O reservatório de Ponte Nova, localizado na bacia superior do rio Tietê,

na região sul do estado de São Paulo, cobre uma área de 25,7 km². Um perfil de sedimentos foi coletado na barragem em agosto de 2018, e dois, em fevereiro de 2019, cortados a cada 2,5 cm, totalizando treze amostras em agosto (P1) e em fevereiro de 2019, dezessete amostras (P1) e dezenove amostras no ponto 2. A análise instrumental por ativação de nêutrons (INAA) foi aplicada às amostras de sedimentos para determinar elementos majoritários (Fe, K e Na), traços (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U, Zn e Zr) e terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb). Os resultados foram avaliados por comparação com as Diretrizes Canadenses de Qualidade de Sedimentos (TEL e PEL) e pelo Fator de Enriquecimento (EF) em relação aos valores de referência. EF > 1,5 foi obtido para As em ambas as campanhas. Em comparação com os valores de orientação do Canadá, Cr e Zr excederam o TEL em algumas amostras. Outros elementos analisados não mostram enriquecimento e estão abaixo dos valores de TEL. Os resultados indicam que não há uma contribuição antropogênica importante dos elementos analisados no reservatório.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o estudo de perfis de sedimentos demonstrou ser uma excelente ferramenta para estabelecer os efeitos de processos naturais e antrópicos em sistemas aquáticos. Vários estudos utilizaram perfis de sedimentos para descrever a história de diferentes contaminações ambientais.

Sedimentos são camadas de materiais relativamente finos que cobrem o fundo de rios, córregos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles geralmente consistem em uma mistura de minerais com frações granulométricas finas, médias e grossas, incluindo argilas, silte e areia, agregados a materiais orgânicos. Sua composição pode variar entre sedimentos compostos exclusivamente de minerais ou materiais predominantemente orgânicos. Sedimentos são depósitos de uma variedade de detritos biológicos, químicos e poluentes no corpo de água [1-8].

Muitos contaminantes podem deixar sua assinatura em sedimentos, tendo como condição sua estabilidade na coluna de sedimentos. Embora a maioria dos metais possa ser estudada, os metais mais comumente aplicados na indústria, como Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn, são os mais estudados [4].

Mortatti e colegas [9] avaliaram a concentração e distribuição de metais pesados em sedimentos de fundo da bacia superior do rio Tietê. Nascimento e Mozeto [10] propuseram concentrações de referência regionais de metais e metalóides em sedimentos do fundo da bacia do rio Tietê, que, para alguns elementos,

provaram ser muito diferentes dos valores de referência globais. Favaro e colegas [7] estudaram a distribuição de metais em sedimentos de fundo de vários pontos do rio Tietê, de Salesópolis a Porto Feliz, e Alegre e colegas [11] avaliaram perfis de sedimentos de cinco pontos do rio Tietê, de Salesópolis a Suzano, incluindo um ponto no reservatório de Ponte Nova, mostrando taxas mais altas de poluição por metais em Mogi das Cruzes e Suzano.

Para avaliar a situação do reservatório de Ponte Nova em relação à contaminação por metais e verificar um registro histórico de atividade antrópica, três perfis de sedimentos foram analisados quanto a elementos principais e traços.

Os resultados foram comparados com os valores de orientação e os valores de base para uma melhor compreensão da distribuição de cada elemento no perfil, de acordo com sua posição geográfica e comportamento químico.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O reservatório de Ponte Nova está localizado em Salesópolis, na bacia superior do rio Tietê, foi construído em 1972 para abastecimento público de água e controle do fluxo do rio na Região Metropolitana de São Paulo. Segundo o Departamento de Águas e Energia (DAEE), o Reservatório de Ponte Nova fornece 3,4 mil litros por segundo de água. O espaço ao redor do reservatório é usado principalmente para atividades agrícolas, pastagens naturais e agricultura nas áreas rurais dos municípios de Mogi das Cruzes, Suzano e Itaquaquecetuba. Essa área apresenta alta ocupação demográfica [8]. A vegetação da região cobre cerca de 1,3% da floresta Mata Atlântica. A preservação da floresta nativa ajuda a manter a qualidade da água e do clima, que na região é classificada como mesotérmica (verões chuvosos e invernos secos).

2.2. Amostragem e Preparação de Amostras

Foram coletados três perfis de sedimentos, um perfil em agosto de 2018 e dois perfis em fevereiro de 2019, com o apoio da Agência Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb). A localização dos pontos de amostragem é apresentada na Figura 1. Os perfis de sedimentos foram cortados a cada 2,5 cm *in situ*, totalizando para o ponto 1: treze amostras de sedimentos (agosto/2018), dezessete amostras (fevereiro/2019) e dezenove amostras no ponto 2 (fevereiro/2019). As amostras de sedimentos foram secas a 40°C em uma estufa no IPEN, trituradas em um almofariz de ágata e homogeneizadas antes da análise.

Figura 1 – Pontos de amostragem Reservatório Ponte Nova.

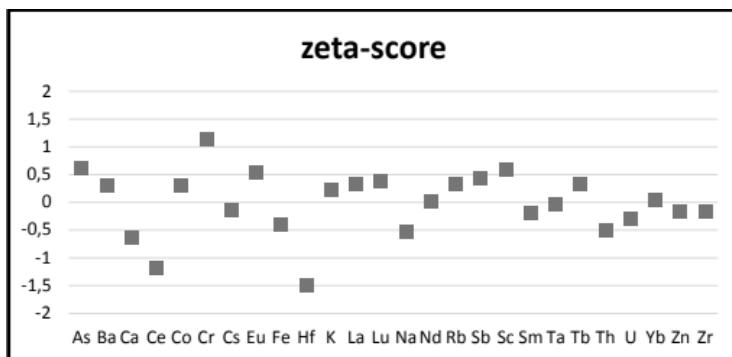


2.3. Análise Instrumental de Ativação de Nêutrons (INAA)

Para INAA, 100 mg das amostras de sedimentos e os materiais de referência basalto BE-N e granito GSN (GIT-IWG) foram precisamente pesados e selados em sacos de polietileno duplo pré-limpos, para irradiação. Amostras e materiais de referência foram irradiados por oito horas, um fluxo de nêutrons térmicos de 3 a 5×10^{12} n/cm² s no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 no IPEN. Os elementos analisados foram As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Gd, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, SC, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr. A precisão e exatidão dos resultados foram verificadas pela análise do material de referência (SOIL-7 IAEA).

Se a pontuação zeta for ≤ 2 , o resultado individual da amostra de controle (material de referência) estará no intervalo de confiança de 95% do valor-alvo. Para o material de referência analisado no presente estudo, todos os resultados estavam abaixo de 2. A incerteza dos resultados foi propagada a partir da incerteza dos parâmetros envolvidos nos cálculos: estatísticas de contagem; massas das amostras; materiais de referência e incerteza dos valores certificados dos materiais de referência.

Figura 2 – Controle de qualidade dos elementos analisados no material de referência (SOIL-7 IAEA).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a avaliação da qualidade dos sedimentos, a Cetesb adotou os valores-guia TEL (Nível de Efeito Limiar) e PEL (Nível de Efeito Provável), estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente CCME [12] para a concentração total de arsênio, cromo, e zinco, a fim de avaliar possíveis efeitos à biota. TEL indica a concentração abaixo da qual há uma ocorrência rara de efeitos na biota e PEL indica a concentração acima da qual há ocorrência frequente de efeitos adversos na biota. Os valores de Cr excederam o limite de TEL nos primeiros cortes de 0-10 cm para a primeira campanha (P1-Agosto) e na segunda campanha (P1-Fevereiro) de 0-27,5 cm, já para P2 todos os cortes excederam o limite de TEL. Para As e Zn, todos os resultados ficaram abaixo dos valores de TEL nas duas campanhas (Figura 3).

Neste estudo, valores de Fator de Enriquecimento (FE) > 1,5 foram obtidos para As, Ba e Zn, para todos os pontos estudados, como pode ser observado na Figura 4, e os resultados indicaram possível contribuição antropogênica. O Cr foi o único elemento com FE < 1,5, indicando que não há contribuição antropogênica.

Sutherland [13] propôs cinco categorias para o Fator de Enriquecimento: FE < 2 baixo; FE entre 2 e 5 moderado; FE entre 5 e 20 significativo; FE entre 20 e 40 muito alto e FE > 40 extremamente alto. De acordo com este critério, o grau de poluição dos elementos As e Zn nesse reservatório podem ser considerados moderados e contaminação significativa de Ba no ponto 2.

Figura 3 – Resultados para As, Cr e Zn comparados aos valores-guia TEL e PEL.

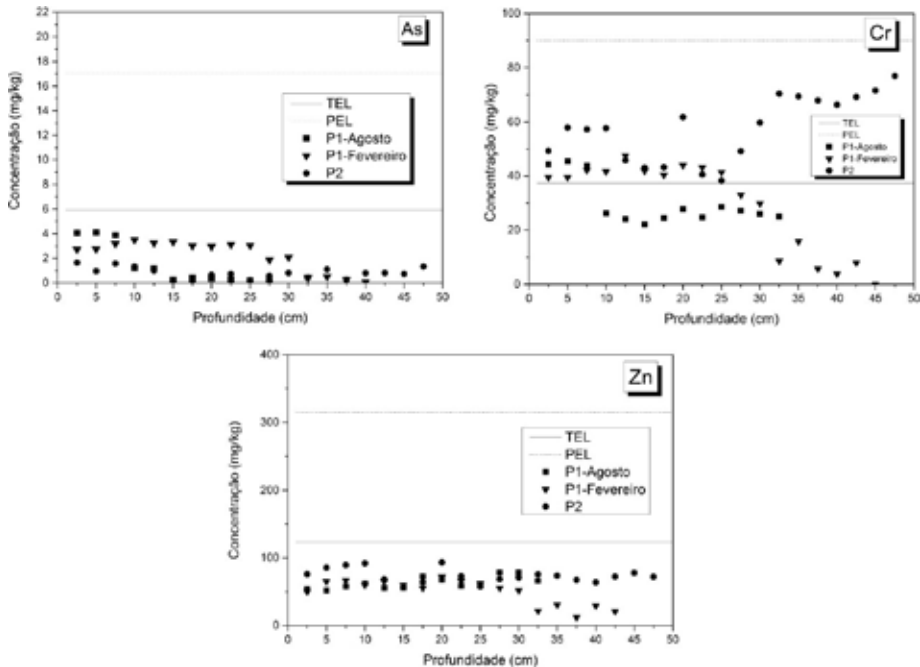
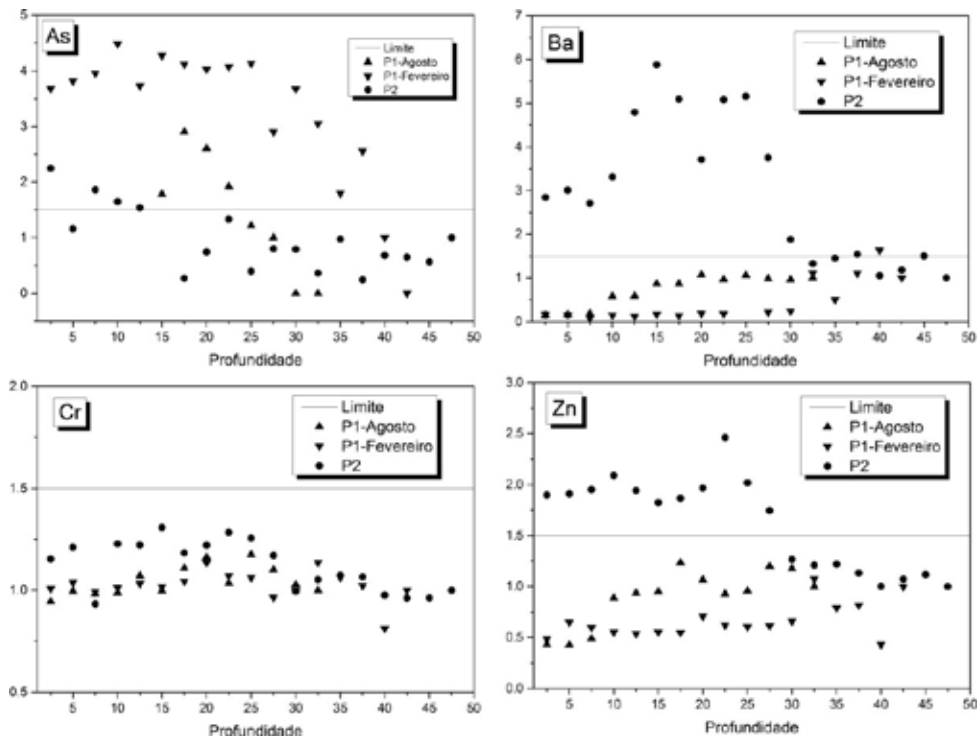


Figura 4 – Fator de Enriquecimento obtido para os elementos analisados por INAA.



4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o reservatório estudado não apresentou, em geral, uma contaminação significativa dos elementos analisados. Em comparação com dados da literatura deste ecossistema, não houve uma mudança importante nas concentrações de metais nos sedimentos. O elemento Cr excedeu o valor de TEL, mas não apresentou $EF > 1,5$, o que não evidencia contaminação. Fatores de Enriquecimento maiores que 1,5 foram obtidos para Arsênio em todos os pontos estudados, o que pode sugerir origem antrópica, já para o Bário somente no ponto 2, mas este comportamento pode ser observado ao longo do perfil, podendo indicar que as concentrações deste elemento são características geológicas do local estudado.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Setor de Química Inorgânica e ao Setor de Amostragem da Cetesb, aos profissionais e colegas de trabalho do CRPq/IPEN, pela ajuda e apoio neste estudo, e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. FONSECA, G. A. B. *Contribuição antrópica na poluição de reservatórios hidrelétricos: o caso da Usina Hidrelétrica de São Simão GO/MG*. 2010. 116 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2010.
2. GUIMARÃES, G. M. *Avaliação da concentração de metais e elementos traço em amostras de sedimento do reservatório Guarapiranga, São Paulo, Brasil*. 2011. 171 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/D.85.2011.tde-26082011-101237.
3. ROCHA, F. R. *et al.* NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major and trace elements: Tietê River, São Paulo State, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 306, p. 655-665, 2015.
4. WASSERMAN, J. C. *et al.* Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *J. Geochem. Explor.*, v. 72, n. 2, p. 129-146, 2001.

5. FÁVARO, D. I. T. *et al.* Chemical characterization and recent sedimentation rates in sediment cores from Rio Grande reservoir, SP, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 273, n. 2, p. 451-463, 2007.
6. SILVA, P.S. C. *et al.* Metal Distribution in sediment cores from São Paulo State Coast, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, p. 1130-1139, 2011.
7. FAVARO, D. I. T. *et al.* Major and trace element assessment of Tietê River sediments. São Paulo, *J Radioanal Nucl Chem.*, v. 299, n. 1, p. 797-805, 2014.
8. ROCHA, F. R. *et al.* Assessment of metal, trace and rare earth element concentrations in a sedimentary profile from Ponte Nova reservoir, São Paulo state, Brazil, by NAA. *In: INTERNATIONAL ATLANTIC NUCLEAR CONFERENCE*, 4-9 out. 2015, São Paulo–SP. *Proceedings* [...], 2015. CD-ROM. Sigla do evento: INAC.
9. MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J. L. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da Bacia do Rio Tietê. *Revista Instituto de Geociências, Série Cient.*, v. 10, n. 2, p. 3-11, 2010.
10. NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, v. 17, p. 269-278, 2008.
11. ALEGRE, G. F. *et al.* Assessment of sediments from Tietê River: toxicity, and trace elements – from Salesópolis to Suzano counties, São Paulo, Brazil. *In: INTERNATIONAL ATLANTIC NUCLEAR CONFERENCE*, 26 set.-2 out. 2009, Rio de Janeiro–RJ. *Proceedings* [...], 2009. CD-ROM. Sigla do evento: INAC.
12. CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Winnipeg: CCME, 2002. Disponível em: http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmentalquality-guidelines#.
13. AUDRY, S.; SCHAEFER, J.; BLANC, G.; JOUSNNEA, U. J-M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.*, v. 132, p. 413-426, 2004.

AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL PRODUZIDOS NA ATIVIDADE CARBONÍFERA E EM AMOSTRA DE CLÍNKER

*Denise A. Fungaro, Paulo S. C. Silva, Juliana C. Izidoro,
Lucas C. Grosche, Ramiro H. N. Bibiano*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes 2242

05508-000 São Paulo, SP

dfungaro@ipen.br

RESUMO

Os Produtos de Combustão de Carvão são materiais produzidos em usinas termelétricas que contêm radionuclídeos de ocorrência natural derivados da matriz de carvão, enriquecidos em até uma ordem de magnitude em relação aos níveis originais. A avaliação do impacto radiológico dos ambientes circundantes das usinas termelétricas é de fundamental importância para monitorar os níveis de radiação, a qual as pessoas estão expostas direta ou indiretamente, visto que níveis aceitáveis podem ser ultrapassados com essas atividades. A análise de ativação de nêutrons foi usada para determinar ^{238}U e ^{232}Th e a espectrometria de

raios gama para determinar os conteúdos de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K presentes no carvão, nas cinzas sílico-aluminosas, nos materiais zeolíticos sintetizados a partir de cinzas e em amostras de solo coletadas nas proximidades de Usina termelétrica de Figueira, localizada no Paraná. As concentrações de atividade foram comparadas com a média mundial das diferentes amostras. A análise de ativação de nêutrons também foi utilizada para avaliar os riscos radiológicos decorrentes da presença de cinzas sulfatadas e clínquer em materiais de construção. As cinzas sulfatadas podem substituir o gesso natural em matrizes cimentícias.

1. INTRODUÇÃO

O carvão, como a maioria dos materiais encontrados na natureza, contém quantidades traço dos radionuclídeos primordiais decorrentes das séries U e Th e ^{40}K e são designados na literatura por “NORM”, acrônimo de Naturally Occurring Radioactive Materials (Materiais Radioativos de Origem Natural) [1].

A combustão de carvão realizada nas usinas termelétricas causa um aumento dos radionuclídeos naturais nos produtos gerados que incluem cinzas volantes, cinzas de fundo, escória de caldeira e resíduos de dessulfurização de gases de combustão, os quais podem apresentar um fator de enriquecimento de radionuclídeos de até dez vezes [1-3]. Nesse caso ocorre a formação do que se denomina “TENORM”, acrônimo de Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials, ou radionuclídeos naturais tecnologicamente aumentados. Em geral, o nível de exposição individual a partir de NORM é trivial, mas o nível de exposição a partir de TENORM pode ser perigoso [1].

A Usina termelétrica de Figueira (UTF) utiliza a tecnologia de combustão com carvão pulverizado gerando cinzas sílico-aluminosas, cuja composição química é de sílica e alumina, principalmente. Os Produtos de Combustão de Carvão (PCC) da UTF apresentam concentração de urânio maior que a média mundial e, portanto, os potenciais impactos radiológicos nos ambientes circundantes devem ser frequentemente monitorados [4-5].

O carvão brasileiro é mais rico em cinzas (teor de 20% a 50% em massa) e mais pobre em carbono quando comparado ao carvão mundial e a disposição adequada dos PCC é uma séria preocupação ambiental. Apenas 30% das cinzas leve é aplicada como matéria-prima na produção de cimento. As cinzas restantes são dispostas em aterros, nas proximidades de minas abandonadas ou em bacias de decantação. Conseqüentemente, as pilhas de cinzas aumentam continuamente

e esse local não controlado de descarte de resíduos pode levar à contaminação ambiental radiológica [5].

Uma alternativa para reduzir o impacto ambiental é a reciclagem, transformando os produtos de combustão de carvão em um produto de valor agregado. As cinzas de carvão sílico- aluminosas podem ser convertidas em zeólitas devido ao seu alto teor de silício e alumínio. A conversão alcalina clássica produz material zeolítico contendo misturas de fases zeolíticas e uma quantidade significativa de cinzas de carvão não convertida (20% a 65%) [6]. A avaliação dos radionuclídeos que permanecem no produto sintetizado se faz necessária para determinar o adequado uso desse material.

Outro processo de combustão do carvão é realizado em leito fluidizado com abatimento do enxofre via alimentação de compostos de cálcio que reagem com o SO_x dentro do leito, a chamada dessulfurização de gases de combustão *in situ* [7]. O processo por via úmida utiliza calcário como adsorvente e os PCC são constituídos principalmente de sulfato de cálcio hidratado. Esses resíduos, conhecidos como cinzas sulfatadas ou gesso FGD, podem ser usados como aditivo retardador do tempo de pega substituindo o gesso natural nas matrizes cimentícias do cimento Portland [8]. O cimento Portland é constituído de clínquer que também contém pequenas quantidades de radionuclídeos naturais. Assim, é importante determinar a radiação das amostras de gesso FGD e de clínquer para avaliar os possíveis riscos radiológicos para a saúde humana devido ao uso desses materiais no setor da construção civil.

2. ANÁLISE DE RADIONUCLÍDEOS

A análise de radionuclídeos foi realizada em amostras de carvão, produtos da combustão de carvão, material zeolítico e clínquer para avaliação do risco radiológico que essas amostras podem causar no meio ambiente e à saúde humana. As concentrações da atividade de ²³⁸U e ²³²Th foram obtidas por análise de ativação de nêutrons com irradiação de amostras no reator de pesquisa nuclear IEA-R1. Os demais radionuclídeos da série do urânio e tório (²²⁶Ra, ²¹⁰Pb, ²²⁸Ra) e ⁴⁰K foram determinados por espectrometria de raios gama [9].

2.1. Aplicação em Carvão e nos Produtos da Combustão do Carvão

As concentrações de radionuclídeos realizada em amostras de carvão e PCCs da Usina termelétrica de Figueira coletadas em 2015 estão listadas na Tabela 1 [9]. As concentrações ²³²Th e ⁴⁰K estão na faixa da concentração média

de radionuclídeos naturais presentes no carvão, enquanto os valores obtidos para ^{238}U e ^{226}Ra estão acima desses valores [10].

Tabela 1 – Concentrações da atividade para amostra de carvão (CA), cinzas pesadas (CP), cinzas leves retidas no filtro ciclone (CLC) e cinzas leves retidas no filtro de mangas (CLM)

	Bq kg ⁻¹			
	CA	CP	CLC	CLM
238U	216 ± 38	683,5 ± 76	867,5 ± 143	1479 ± 305
232Th	28 ± 2	83 ± 5	80 ± 5	87 ± 5
226Ra	180 ± 32	484 ± 84	661 ± 115	1086 ± 189
210Pb	< 155	291 ± 171	806 ± 300	1891 ± 514
228Ra	27 ± 7	77 ± 24	67 ± 21	111 ± 34
40K	192 ± 13	597 ± 39	489 ± 33	718 ± 47

As frações de cinzas apresentaram concentrações variando de 683,5 a 1479 Bq kg⁻¹ para ^{238}U e 80 a 87 Bq kg⁻¹ para ^{232}Th . Os níveis de enriquecimento dos radionuclídeos estavam entre 0,8 a 1,8. As cinzas leves apresentaram concentração da atividade específica muito mais elevada do que a existente no carvão original, uma vez que a atividade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas.

As concentrações da atividade médias mundiais de cinzas volantes são 240 Bq kg⁻¹ para ^{226}Ra , 70 Bq kg⁻¹ para ^{232}Th , 265 Bq kg⁻¹ para ^{40}K e 200 Bq kg⁻¹ para ^{238}U [10]. As cinzas leves apresentaram maior concentração de atividade do que os valores padrão para todos os radionuclídeos, exceto ^{232}Th .

Em 2006, as concentrações dos radionuclídeos de ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K de amostras da mesma usina foram avaliadas por espectrometria de raios gama [4]. As amostras de carvão e das cinzas foram coletadas durante 1 ano perfazendo um total de 24 amostras. Na avaliação da radioatividade no carvão e nas cinzas foram observadas concentrações acima da média mundial para a série do urânio (831 a 2609 Bq Kg⁻¹) [10]. O fator de enriquecimento dos radionuclídeos em todas as cinzas esteve entre 2 e 3.

De acordo com a Diretriz Brasileira CNEN-NN 4.01 [11], a UTF foi classificada na Categoria III, devido aos níveis de radioatividade entre 8.776 a 10.700 Bq Kg⁻¹ nas amostras coletadas em 2006 [3-4]. Em 2015, o valor total das concentrações também estava dentro do limite para a classificação na Categoria III.

As concentrações de radionuclídeos em zeólitas sintetizadas a partir de cinzas pesadas, cinzas leves retidas no filtro ciclone e cinzas leves retidas no filtro de

mangas foram determinadas [9]. Os valores das concentrações de atividade eram similares aos das cinzas de carvão utilizadas como matéria-prima na síntese dos materiais zeolíticos, exceto para ^{210}Pb e ^{40}K .

2.2. Aplicação em Amostras de Solo Próximas de Usina Termelétrica a Carvão

A combustão do carvão resulta na liberação de elementos radioativos naturais no meio ambiente e na redistribuição desses elementos radioativos no solo superficial, principalmente nas proximidades de usinas a carvão. A usina de carvão de Figueira está em operação desde 1963 e somente em 1998 foi instalado um sistema de filtros para coleta de cinzas volantes.

Duas amostras de solo deformadas foram coletadas a uma distância de 500 m da UTF em direção contrária ao vento. A amostra 1 (Solo-1) estava no centro de uma área de pastagem e a amostra 2 (Solo-2) estava próxima ao rio Laranjinha [9]. As concentrações de atividades foram $70 \pm 12 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{238}U e $48 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{232}Th no Solo-1 e $28 \pm 8 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{238}U e $23 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{232}Th no Solo-2. As concentrações de atividades da amostra do Solo-1 foram maiores devido às propriedades de predominância de fração argila, a qual apresenta propriedades de adsorção e, menor teor de umidade.

Em estudo anterior, amostras de solo foram coletadas em dezesseis pontos ao redor da Usina termelétrica de Figueira, situados na direção dos oito pontos cardeais, a uma distância de 1 e 3 km da termoelétrica e nas profundidades de 0 a 25 cm (horizonte A) e de 25 a 50 cm (horizonte B). As concentrações dos radionuclídeos foram avaliadas por espectrometria de raios gama [12]. A concentração dos radionuclídeos variou de < 9 a 282 Bq/kg para as séries de urânio e tório e de < 59 a 412 Bq/kg para o ^{40}K . A influência da usina foi observada apenas nas amostras de solos coletadas na distância de 1 km no horizonte A e não foi significativa nas amostras coletadas no horizonte B e na concentração do ^{232}Th nos dois horizontes.

Comparando-se as amostras de solo coletadas em um intervalo de dez anos, observou-se que as concentrações de radionuclídeos ficaram bastante próximas, com exceção de ^{210}Pb , que apresentou valores mais altos nas amostras mais recentes.

2.3. Aplicação na Avaliação em Amostras Destinadas à Construção Civil

Os resultados obtidos para as concentrações de atividade no gesso FGD e no clínquer estão listados na Tabela 2 [13]. Amostras de gesso FGD foram coletadas

na Usina Termelétrica Presidente Médici, localizada em Candiota e a amostra de clínquer foi fornecida pela Associação Brasileira de cimento Portland.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 2, o gesso FGD apresentou menor concentração de atividade do que os valores padrão para todos os radionuclídeos presentes em cinzas volantes do tipo sílico-aluminosas [10]. Tanto os valores de concentração de atividade de cinzas, quanto os valores do clínquer variam de acordo com as regiões de onde as amostras são extraídas e, por isso, comparações não são possíveis. As atividades específicas de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K no cimento, de acordo com o relatório da Comissão Europeia, são 40, 30 e 400 Bq kg^{-1} , respectivamente [14]. Assim, além do próprio caráter radiológico do cimento bruto, a adição de cinzas de carvão poderá causar um aumento não desprezível no conteúdo de radioatividade.

Tabela 2 – Concentrações da atividade em amostras de gesso FGD e clínquer

	Bq kg^{-1}						
	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{228}Ra	^{228}Th	^{40}K
clínquer	20 ± 1	11,5 ± 0,5	21 ± 1	49 ± 9	11,0 ± 0.5	11 ± 1	280 ± 13
gesso FGD	50 ± 6	38 ± 2	28 ± 3	117 ± 22	26 ± 1	36 ± 2	161 ± 9

3. CONCLUSÕES

A maior preocupação com o enriquecimento tecnológico da radioatividade natural do carvão é o aumento do nível do fundo radioativo do local onde os produtos da combustão são dispersos e depositados, com o conseqüente incremento do risco decorrente de uma potencial exposição a este tipo de material. A concentração de atividade do ^{238}U estava acima da média mundial em todas as amostras da Usina Termelétrica de Figueira e, portanto, estudos sistemáticos devem ser mantidos para monitorar as implicações radiológicas da operação dessa usina. Além disso, os potenciais riscos inerentes de aplicações das cinzas de carvão também devem ser considerados. Em geral, não há dados disponíveis sobre os níveis de radioatividade presentes em produtos da combustão do carvão e clínquer usados no cimento Portland. A análise da concentração de atividade dos radionuclídeos é essencial para o desenvolvimento de normas e diretrizes relativas ao uso e gerenciamento de materiais de construção no Brasil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às usinas de Figueira e Presidente Médici e à Associação Brasileira de Cimento Portland pelo fornecimento de amostras. E ao CNPq e à Capes pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation. *Technical reports series*, n. 419, 2003.
2. LAUER, N. E.; HOWER, J. C.; HSU-KIM, H. *et al.* Naturally occurring radioactive materials in coals and coal combustion residuals in the United States”. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 18, p. 11227-11233, 2015.
3. FLUES, M.; CAMARGO, I. M. C.; FIGUEIREDO FILHO, P. M. *et al.* Evaluation of radionuclides concentration in Brazilian coals. *Fuel – The Science and Technology of Fuel and Energy*, v. 86, p. 807-812, 2007.
4. FLUES, M.; CAMARGO, I. M. C.; SILVA, P. S. C. *et al.* Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 270, p. 597-602, 2006.
5. FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Coal fly ash from brazilian power plants: chemical and physical properties and leaching characteristics. In: SARKER, P. K. *Fly ash: chemical composition, sources and potential environmental impacts*. Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, 2013. cap. 5, p. 145-164.
6. IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Characteristics of brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 38-44, 2012.
7. CASTRO, R. P. V. *Caracterização de sólidos e desenvolvimento de metodologia analítica para monitoramento de tratamento oxidativo de resíduos sólidos de dessulfurização de gases exaustos de termoelétrica a carvão*. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2016.
8. CAILLAHUA, M. C.; MOURA, F. J. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, p. 190-197, 2018.

9. FUNGARO, D. A.; SILVA, P. S. C.; IZIDORO, J. C. *et al.* Evaluation of radionuclide contamination of soil, coal ash and zeolitic materials from Figueira Thermoelectric Power Plant. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 7, p. 1-18, 2019.
10. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). Sources and effects of ionizing radiation. In: *UNSCEAR Report 2000*, 2010. v. I, annex B.
11. BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). CNEN-NN 4.01 – Requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações minero-industriais. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 26 dez. 2016. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/22195399/do1-2016-12-26-resolucao-n-208-de-21-de-dezembro-de-2016-22195285.
12. FLUES, M.; MORAES, V.; MAZZILLI, B. P. The influence of a coal-fired power plant operation on radionuclide concentrations in soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 63, p. 285-294, 2002.
13. FUNGARO, D. A.; SILVA, P. S. C.; GROSCHE, L. C.; BIBIANO, R. H. N. Assessment of natural radioactivity levels in flue gas desulfurization gypsum and clinker samples. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Proceedings* [...], 2019. Sigla do evento: INAC.
14. COMMISSION EUROPEAN. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials. *Radiation Protection*, v. 112, p. 1-16, 1999. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/sites/default/files/documents/112.pdf>.

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS, ELEMENTOS TRAÇO E TERRAS RARAS EM PERFIL DE SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO MARINHEIRINHO, SÃO PAULO, POR INAA

Gisiele Schenemann¹, Robson L. Franklin², Déborah I. T. Fávoro¹

¹Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
g.schenemann@gmail.com

²Departamento de Análises Ambientais, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb)
Av. Professor Frederico Hermann Jr., 345
05459-900 São Paulo – SP

RESUMO

A cidade de Votuporanga está situada na região noroeste do Estado de São Paulo, sendo banhada pelo Rio São José dos Dourados e pelos Córregos do Marinheiro, Boa Vista, Paineiras e Queixada. O córrego do Marinheiro é responsável por cerca de 36% do abastecimento público do município. A Cetesb coletou em

2016, um perfil de sedimento de 98 cm de profundidade nesse reservatório, para fins de monitoramento da qualidade do sedimento. No presente estudo avaliou-se a concentração e a distribuição dos elementos As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn e dos elementos terras raras (ETR) (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) nesse perfil, utilizando-se a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). Esse estudo teve por objetivo, acrescentar dados de concentração para elementos importantes, não só do ponto de vista ambiental, mas também completar com a determinação da concentração dos ETR, ainda inexistentes para essas amostras. As ferramentas de Fator de Enriquecimento (FE) e de Índice de Geoacumulação (IGeo), foram utilizadas para avaliar a presença de fontes de poluição antrópicas nas amostras de sedimento, utilizando-se os valores de concentração da última fatia do perfil, como valores basais regionais. Os valores de concentração encontrados para As, Cr e Zn, foram comparados aos valores orientadores (TEL e PEL), estabelecidos pelo CCME (Canadá) e adotados pela Cetesb, para avaliação da qualidade de sedimentos. As concentrações de As e Zn, ao longo do perfil, foram superiores aos valores recomendados para TEL e para Cr, foram superiores aos valores de PEL, indicando que o sedimento apresenta qualidade regular para As e Zn, porém, muito ruim para Cr. Entretanto, esses valores parecem estar intimamente relacionados à composição das rochas da bacia de drenagem da região, segundo a Cetesb.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento socioeconômico, industrial e populacional atinge diretamente no aumento da demanda pelos recursos naturais. A crise dos recursos hídricos tem levado o ser humano a buscar alternativas para suprir as necessidades relacionadas à escassez de água [1].

As barragens são estruturas físicas construídas para o represamento de um curso de água [2]. Os reservatórios são formados a partir do represamento dos rios e acumulam água para diversas finalidades, como o abastecimento público e industrial, uso na irrigação agrícola, controle de enchentes e para a produção de energia elétrica. Apesar dos inúmeros benefícios de caráter público-social, o represamento provoca mudanças no fluxo e na velocidade das águas, caracterizando um ambiente lântico, onde as partículas em suspensão acumulam-se no fundo de reservatórios e formam o sedimento [3].

O sedimento tem sido cada vez mais utilizado em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, por retratar condições históricas da influência de atividades antrópicas sobre esses ambientes, nem sempre detectáveis pelo uso

de variáveis da água. A presença de contaminantes no sedimento potencializa a transferência destes para a coluna d'água [3].

A Cetesb realiza desde 2014, a coleta de perfis sedimentares em alguns rios e reservatórios, com o objetivo de avaliar a distribuição de metais, elementos maiores e traço, em profundidade, correlacionar o perfil obtido com o histórico de uso e ocupação do solo e, conseqüentemente, com potenciais contribuições antrópicas [4].

Em parceria com a Cetesb, um grupo de pesquisadores do IPEN-CNEN/SP, tem estudado vários reservatórios de abastecimento do estado de São Paulo, complementando os dados obtidos pela Cetesb para metais pela técnica de ICP OES, com dados de concentração para outros elementos de interesse, do ponto de vista ambiental, incluindo os elementos terras raras, utilizando a técnica de ativação com nêutrons instrumental (INAA)[5-8].

Continuando essa linha de pesquisa, o presente estudo teve como objetivo determinar a concentração e distribuição de metais, elementos traço e elementos terras raras (ETR) em um perfil sedimentar do reservatório do Córrego Marinheirinho (Votuporanga), pela técnica de INAA. As ferramentas de fator de enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo), foram utilizadas para avaliação de níveis de contaminação em sedimentos e também os valores orientadores (TEL e PEL), estabelecidos pelo CCME (Canadá) e adotados pela Cetesb, para avaliação da qualidade de sedimentos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de Estudo

A cidade de Votuporanga está localizada na região noroeste do Estado de São Paulo, próxima à cidade de São José do Rio Preto (86 km) e distante cerca de 520 km de São Paulo, capital. A população foi estimada em 94.547 habitantes, segundo os dados do IBGE (2019) [9]. O município é banhado pelo Rio São José dos Dourados e pelos Córregos do Marinheiro, Boa Vista, Paineiras e Queixada. A SAEV Ambiental é uma autarquia municipal responsável pela gestão da água, esgotos e meio ambiente do município.

A captação de água do Reservatório do Córrego do Marinheirinho é responsável por cerca de 36% do abastecimento público do município. As obras da represa de captação do Córrego Marinheirinho foram concluídas em 1974 e atualmente

reserva um volume estimado de 480 mil m³ de água [10]. Em seus limites estão o Horto Florestal e propriedades rurais.

A Cetesb coletou no ano de 2016 um perfil de sedimento de 98 cm de profundidade do reservatório do Córrego do Marinheirinho para fins de monitoramento da qualidade do sedimento. As determinações das concentrações de metais foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma (ICP OES) e publicadas nos relatórios anuais da Cetesb [4].

2.2. Amostragem e preparação de amostras

O perfil de sedimentos foi coletado pelos técnicos especializados do Setor de Amostragem de Ambientes Aquáticos Cetesb e os dados geográficos estão descritos na Tabela 1. O perfil coletado foi fatiado a cada 2,5 cm com o auxílio de um extrusor, no sentido do topo para a base do perfil e as frações foram acondicionadas em sacos plásticos, devidamente identificadas. Os sedimentos coletados foram secos em estufa a 40°C até massa constante, macerados em almofariz de ágata, peneirados em malha de 200 mesh e armazenados em frasco tipo Falcon.

A Figura 1 apresenta a localização do ponto de amostragem, no reservatório Córrego do Marinheirinho.

Tabela 1 – Dados da amostra do perfil de sedimentos coletado no Reservatório do Córrego do Marinheirinho

Reservatório (Código Cetesb)	Coordenadas geográficas do ponto de amostragem	Data da coleta	Número de frações (Profundidade do perfil, cm)
Córrego do Marinheirinho (RMAR 02900)	20°24'19'' 49°57'24''	23/08/2016	01 a 39 (97,5)

Figura 1 – Localização do ponto de amostragem, reservatório do Córrego do Marinheirinho.



2.3. Procedimento Experimental

Cerca de 150 mg de amostras de sedimentos (duplicata) e materiais de referência certificados foram colocados em embalagens de polietileno e seladas. As amostras e materiais de referência foram submetidos à irradiação por um ciclo diário (cerca de 6 a 7 horas), sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \text{ a } 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP.

Os materiais de referência utilizados para verificação da confiabilidade dos resultados, em termos de exatidão e precisão foram: *Soil-5* (IAEA), *Lake Sediment* (IAEA-SL-1) e *BEN* (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados de concentração para quase todos os elementos analisados.

A espectrometria gama foi realizada em um espectrômetro gama da marca CANBERRA com um detector de Ge hiperpuro e eletrônica associada, com resolução de 0,88 keV e 1,90 keV para os picos do ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente.

A primeira contagem das amostras e materiais de referência foi realizada após um tempo de decaimento de sete dias. Os radioisótopos de $T_{1/2}$ (tempo de meia-vida) intermediária ^{76}As , ^{82}Br , ^{42}K , ^{24}Na , ^{124}Sb e U (^{239}Np), foram determinados. A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de vinte dias, para determinar os radioisótopos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{134}Cs , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{182}Ta , Th (^{232}Pa) e ^{65}Zn .

O critério de Zeta-score foi usado para avaliar o método de INAA, analisando-se os materiais de referência certificados, que foram utilizados como padrões. Para aprovação dos resultados, os valores de Zeta-score devem estar entre -2 e $+2$.

2.4. Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (IGeo)

O fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (IGeo), são ferramentas de avaliação de nível de poluição em solos e sedimentos [11,12]. De acordo com Sutherland [13], $2,0 < FE < 5,0$, são indicativos de enriquecimento moderado, enquanto valores $FE < 2,0$, representam depleção ou baixo enriquecimento. Os níveis basais, usados como valores de referência, corresponderam aos valores de concentração, para todos os elementos analisados, presentes na última fatia do testemunho (MA-39).

Para a normalização, a Cetesb e outros pesquisadores utilizam o Sc como elemento normalizador, por ser estável, não apresentar fontes potenciais de contaminação e ter origem litogênica. Optou-se por usar o mesmo elemento normalizador, no presente estudo.

Os valores de IGeo são classificados de acordo com os níveis de poluição, classificados como: < 0 , nível basal; 0 a 1, não poluído; 1 a 2, moderadamente poluído; 2 a 3, moderadamente a poluído; 3 a 4, poluído a muito poluído; 4 a 5, muito poluído e > 5 , altamente poluído [11,12].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados de concentração para todos os elementos analisados (valores médios, desvios padrão da média, mínimos e máximos), em todas as frações do perfil sedimentar, obtidos pela técnica de INAA. Em geral, todos os elementos analisados apresentaram variações de concentração, ao longo do perfil, como pode ser observado pelos valores mínimos e máximos obtidos. Os elementos Br, Fe e Sb, se apresentaram mais enriquecidos nas fatias mais superficiais do perfil. O semi metal As e o metal Zn, apresentaram um padrão semelhante de comportamento, com valores crescentes de concentração da base para o topo, em geral. Os demais elementos Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Ta, Th, U juntamente com os elementos ETR (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb), mostraram um enriquecimento no meio do perfil (entre as profundidades de 35 a 55 cm, em geral).

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos na análise do perfil usando os valores orientadores para qualidade de sedimento TEL e PEL, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME) [14] e adotados

pela Cetesb. TEL (Threshold Effect Level) indica a concentração abaixo da qual há uma ocorrência rara de efeitos adversos para biota e PEL (Probable Effect Level), a concentração acima da qual há ocorrência frequente desses efeitos. No presente estudo, quando As, Cr e Zn foram comparados aos valores TEL e PEL, verificou-se que:

- **As:** os valores de concentração ultrapassaram o valor de TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$), somente em algumas das fatias mais superficiais do perfil e nas fatias MA-26 e Ma-27 (65,0 e 67,5 cm de profundidade), com decréscimo de concentração considerável, a partir do ponto Ma-29 (72,5 cm);
- **Cr:** os valores de concentração ultrapassaram o valor de PEL (90 mg kg^{-1}), em todas as fatias do perfil;
- **Zn:** os valores de concentração ultrapassaram somente os valores de TEL (123 mg kg^{-1}) e em algumas fatias situadas no meio do perfil (Ma-17 a Ma-28: 42,5 a 70 cm de profundidade).

Os valores de concentração acima de TEL para As e Zn e acima de PEL para Cr, também foram encontrados pela Cetesb [4], na análise desse mesmo perfil de sedimento, utilizando-se a técnica analítica de ICP OES, para a determinação da concentração desses três elementos. De acordo com a Cetesb, as concentrações de As e Cr apresentaram oscilações, devido ao regime fluvial do rio. Após a construção da barragem (Ma-28, 70 cm profundidade), assim considerado pela Cetesb, a partir dos resultados obtidos, as concentrações dos elementos no sedimento permaneceram estáveis ao longo dos últimos quarenta anos, indicando uma relação com as rochas da bacia de drenagem da região, ou seja, sem contribuição antrópica para os elementos analisados.

Os valores de FE calculados utilizando o Sc como elemento normalizador e os valores de concentração da última fatia do perfil (97,5 cm de profundidade), como valores regionais basais, resultaram em valores de $FE < 2,0$ para todos os elementos analisados, em todas as fatias do perfil sedimentar, indicativo da não ocorrência de efeitos antrópicos para esses elementos no reservatório em estudo. Os valores de IGeo, confirmaram os resultados obtidos para os FE, com valores de $IGeo < 1,0$, indicativo de sedimento não poluído, para os elementos analisados.

Figura 2 – Valores de concentração de As, Cr e Zn, em comparação com os valores TEL e PEL, ao longo do perfil sedimentar, reservatório Córrego do Marinheirinho.

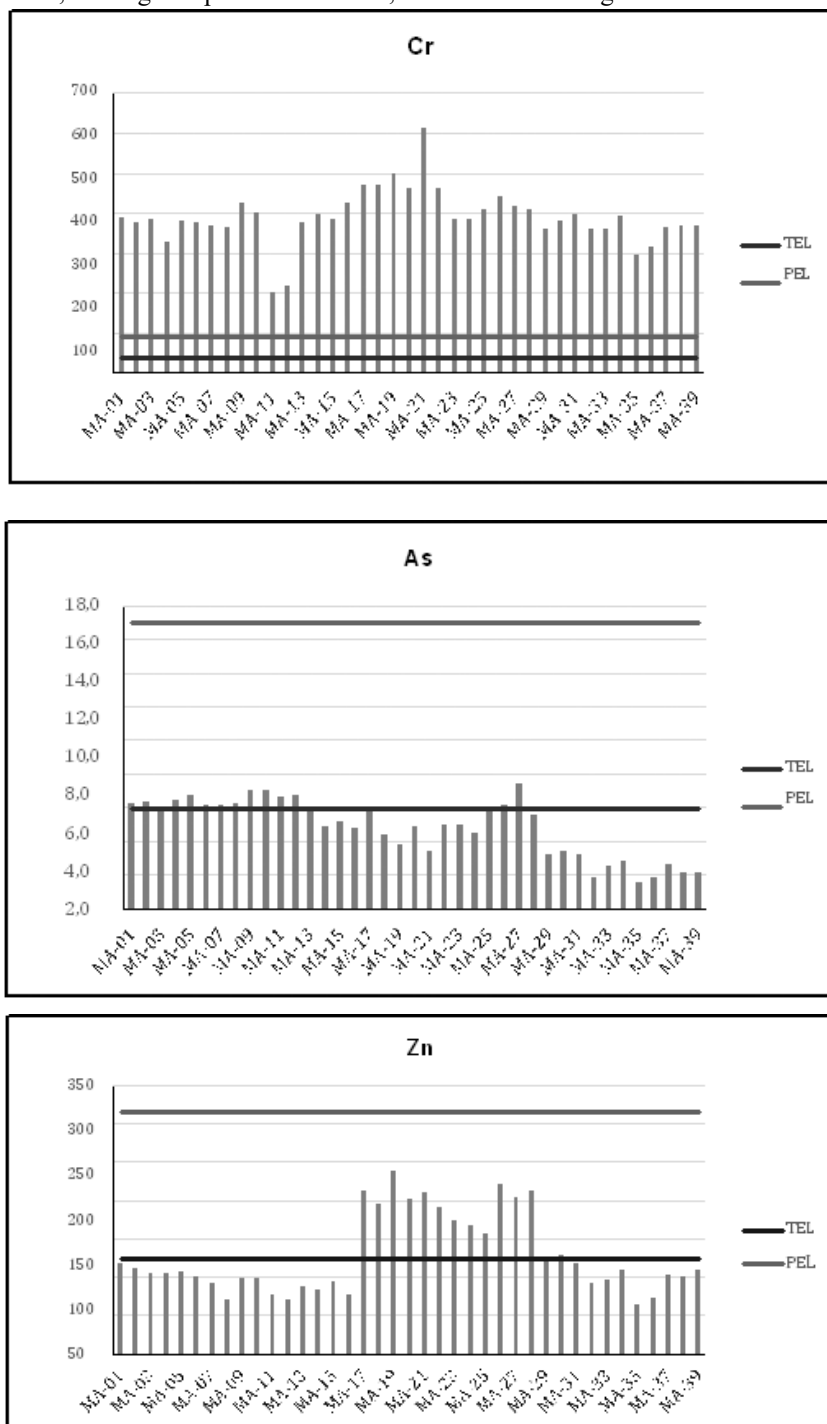


Tabela 2 – Resultados de concentração (mg kg⁻¹), para os elementos analisados por INAA, no perfil sedimentar, Reservatório Córrego Marinheirinho

Prof (cm)	código	As	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn
2,5	MA-01	6,2	5,4	381	21,5	386	11,7	4,8	9,8	10,5	0,70	162	0,51	344	27	57	1,09	44	24,6	13,6	1,5	35,6	3,5	3,9	117
5	MA-02	6,3	5,3	363	20,2	377	6,6	4,2	9,3	10,6	0,48	152	0,49	330	26	52	0,81	43	22,6	9,1	1,7	34,4	3,0	3,8	112
7,5	MA-03	5,9	4,9	352	19,5	384	6,5	4,4	8,7	10,3	0,49	155	0,54	347	45	52	0,93	42	24,5	9,9	1,6	33,9	3,7	3,7	105
10	MA-04	6,4	4,5	353	18,4	325	2,4	4,3	8,9	9,6	0,48	150	0,57	376	63	50	0,78	40	16,3	9,1	1,5	33,1	3,0	3,7	104
12,5	MA-05	6,7	5,8	365	22,5	379	6,7	5,0	9,9	11,0	0,52	166	0,70	376	108	80	0,85	44	20,6	8,9	2,3	31,4	3,4	4,8	107
15	MA-06	6,2	4,8	346	20,6	377	6,5	4,7	9,2	10,7	0,58	156	0,63	309	119	68	0,76	43	19,8	8,3	1,9	31,6	3,2	4,3	101
17,5	MA-07	6,2	4,1	328	21,0	367	6,2	4,5	9,3	10,2	0,42	149	0,62	288	103	69	0,89	42	18,6	7,9	1,7	30,4	3,4	4,1	92
20	MA-08	6,2	3,9	335	17,4	364	6,2	4,5	8,2	10,1	0,49	147	0,59	254	107	69	0,95	42	18,3	8,1	1,9	30,2	3,4	4,2	69
22,5	MA-09	7,0	4,5	362	20,3	423	6,7	4,8	9,5	10,5	0,46	145	0,52	272	74	58	1,11	43	15,9	8,1	1,5	32,8	3,1	3,6	99
25	MA-10	7,0	4,4	373	22,1	398	6,3	5,1	9,8	10,4	0,48	148	0,55	260	74	53	0,96	43	16,4	8,2	1,2	33,1	3,5	3,8	97
27,5	MA-11	6,6	4,6	204	22,4	203	6,4	5,2	6,0	6,7	0,51	150	0,55	253	82	28	0,90	34	16,8	7,3	1,0	16,5	3,7	3,7	77
30	MA-12	6,7	4,3	203	18,8	216	5,9	5,3	5,2	6,9	0,58	150	0,54	265	93	22	1,00	34	17,1	7,3	1,0	16,7	3,5	3,8	71
32,5	MA-13	6,0	4,0	355	21,8	377	6,6	4,5	9,4	10,3	0,35	149	0,51	271	22	91	0,69	43	20,2	8,9	1,7	33,0	2,7	3,8	87
35	MA-14	4,9	4,0	361	21,0	397	6,5	4,6	8,8	10,6	0,41	151	0,52	300	22	81	0,63	43	17,9	9,0	1,9	33,2	2,4	3,8	82
37,5	MA-15	5,2	3,5	393	23,4	384	6,3	5,2	9,2	11,0	0,65	160	0,58	299	104	112	0,62	46	25,4	9,2	1,7	34,6	2,1	4,4	93
40	MA-16	4,8	3,5	386	23,8	425	6,6	4,9	8,7	10,9	0,68	164	0,55	298	123	96	0,53	44	22,0	9,4	2,1	34,4	2,5	4,0	77
42,5	MA-17	6,0	4,7	449	23,1	469	6,1	6,0	8,7	12,1	0,70	190	0,58	305	139	98	0,87	49	24,7	12,7	2,1	39,3	4,8	4,4	212
45	MA-18	4,4	3,6	421	21,0	471	7,7	5,7	7,1	11,2	0,62	187	0,56	323	145	65	0,63	45	24,0	11,5	2,1	36,4	5,1	4,2	196
47,5	MA-19	3,7	2,8	449	20,8	498	6,0	5,6	6,9	12,0	0,68	197	0,59	299	143	59	0,63	48	24,8	12,4	2,6	39,1	5,4	4,2	239
50	MA-20	4,9	4,4	394	19,4	462	5,4	5,3	7,1	10,6	0,61	176	0,53	313	126	67	0,74	43	22,1	9,0	2,6	35,7	4,1	4,2	201
52,5	MA-21	3,4	1,7	368	18,5	613	7,8	5,3	5,1	12,5	0,66	175	0,63	402	117	100	0,69	46	22,3	9,7	1,9	36,6	3,3	4,3	210

55	MA-22	5,0	4,3	359	21,8	462	5,2	5,1	7,2	11,2	0,58	171	0,54	381	114	77	0,74	43	21,2	8,2	1,9	33,1	3,1	4,1	191
57,5	MA-23	5,0	4,7	321	25,3	384	6,5	4,3	8,4	11,4	0,48	154	0,45	410	100	64	0,65	40	18,9	7,5	1,6	29,7	3,0	3,8	173
60	MA-24	4,5	3,7	339	20,4	384	7,6	4,3	8,3	10,4	0,47	152	0,46	305	117	58	0,57	40	18,6	8,4	1,5	29,8	2,6	3,7	167
62,5	MA-25	5,9	5,3	378	23,4	408	6,6	4,8	8,7	8,6	0,47	158	0,55	298	12	64	0,57	41	17,4	8,4	2,1	29,9	1,5	4,3	157
65	MA-26	6,1	3,9	417	18,0	442	7,6	5,6	6,3	10,4	0,63	188	0,63	295	13	76	0,60	44	25,7	8,8	2,2	32,0	3,1	4,6	220
67,5	MA-27	7,4	6,1	390	21,5	417	6,2	5,1	7,3	9,8	0,43	172	0,55	296	15	87	0,66	43	22,6	8,8	n.d	31,3	2,2	4,5	204
70	MA-28	5,6	6,5	371	19,7	407	5,6	5,1	7,7	9,0	0,45	171	0,55	326	13	73	0,71	42	23,0	8,9	2,4	30,5	2,5	4,5	211
72,5	MA-29	3,2	2,8	235	14,3	358	3,7	2,7	5,1	11,1	0,50	101	0,43	305	87	41	0,50	27	14,2	6,9	1,4	22,1	2,1	3,0	122
75	MA-30	3,4	2,7	246	15,1	382	3,8	3,0	5,6	11,1	0,53	103	0,46	291	97	56	0,41	29	13,6	6,4	1,4	23,3	2,4	3,2	129
77,5	MA-31	3,2	2,4	212	13,1	397	3,4	2,8	4,1	11,8	0,50	90	0,44	291	74	48	0,47	26	10,9	6,1	1,1	20,3	2,3	3,1	117
80	MA-32	1,9	1,7	156	11,0	360	3,0	2,1	3,3	13,5	0,45	72	0,40	268	61	34	0,48	21	10,1	5,1	1,2	16,6	2,3	2,8	92
82,5	MA-33	2,5	2,9	177	12,5	361	2,6	2,5	4,3	12,5	0,46	76	0,51	285	66	45	0,48	22	7,8	5,3	1,0	16,8	2,0	2,8	96
85	MA-34	2,8	2,3	199	14,7	393	3,7	2,8	5,3	12,4	0,52	83	0,55	324	80	31	0,54	25	10,6	6,2	0,8	18,9	2,4	3,3	108
87,5	MA-35	1,5	1,3	100	7,5	296	1,5	1,4	2,4	13,1	0,34	45	0,39	221	24	26	0,30	13	4,8	3,7	0,6	10,9	1,8	2,2	64
90	MA-36	1,8	1,2	117	8,0	315	2,1	1,7	2,6	12,7	0,35	52	0,41	227	32	23	0,41	15	5,1	3,8	0,8	12,1	2,3	2,4	71
92,5	MA-37	2,6	1,4	151	11,0	363	2,7	2,1	3,6	14,5	0,36	68	0,41	276	53	35	0,46	19	9,8	4,8	0,8	15,6	2,1	2,8	102
95	MA-38	2,2	1,6	148	10,1	367	2,5	2,2	3,3	15,2	0,45	69	0,43	251	53	32	0,37	19	9,6	4,6	0,6	16,1	2,1	2,9	101
97,5	MA-39	2,2	1,5	168	10,6	366	2,7	2,3	3,2	14,1	0,47	75	0,42	248	49	35	0,41	21	9,5	5,0	1,4	16,7	2,4	3,0	108
	média	4,8	3,7	308	18,3	389	5,5	4,2	7,0	11,1	0,50	138	0,52	302	75	60	0,70	37	17,6	8,1	1,6	27,9	2,9	3,7	128
	desv pad	1,7	1,4	100	4,7	69	2,1	1,3	2,3	1,7	0,10	42	0,10	45	41	23	0,20	10	5,9	2,3	0,5	8,2	0,9	0,6	51
	min	1,5	1,2	100	7,5	203	1,5	1,4	2,4	6,7	0,34	45	0,39	221	12	22	0,30	13	4,8	3,7	0,6	10,9	1,5	2,2	64
	max	7,4	6,5	449	25,3	613	12	6,0	9,9	15,2	0,70	197	0,70	410	145	112	1,11	49	25,7	13,6	2,6	39,3	5,4	4,8	239
	TEL	5,9				37,3																			123
	PEL	17				90																			315

n.d. – não determinado

4. CONCLUSÕES

A técnica de INAA, por meio do uso do reator nuclear de pesquisa, contribuiu para a determinação da concentração de metais, elementos traço e ETR com exatidão e precisão, em um perfil de sedimentos do Reservatório do Córrego Marinheirinho, para fins de monitoramento da qualidade dos sedimentos.

Os elementos analisados apresentaram variações de concentração ao longo do perfil, com enriquecimento nas fatias mais superficiais do perfil para os elementos Br, Fe e Sb. Os ETR mostraram-se enriquecidos no meio do perfil, entre as profundidades de 35 a 55cm, comportamento observado também para os elementos Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Ta, Th e U. Não foi encontrada uma explicação para o comportamento desses elementos durante esse período.

Comparando-se os valores de concentração de As, Cr e Zn com os valores orientadores de TEL e PEL, foi observado que As ultrapassou TEL nos sedimentos superficiais e em algumas fatias do meio do perfil, entre 60 e 67,5 cm de profundidade. O valor de PEL para Cr foi ultrapassado em todo o perfil analisado. O Zn ultrapassou o valor de TEL na região entre 42,5 a 70 cm de profundidade do perfil. Em geral, os resultados indicaram que o sedimento apresenta qualidade regular para As e Zn, porém muito ruim para Cr. Entretanto, verificou-se que as concentrações dos elementos permaneceram estáveis ao longo dos anos, indicando uma provável relação com as concentrações das rochas presentes na bacia de drenagem da região.

Os valores de fator de enriquecimento FE mostraram um baixo enriquecimento dos elementos determinados no perfil sedimentar, indicando uma ocorrência geológica sem contribuição antrópica. Os cálculos de IGeo indicaram a qualidade do sedimento analisado, classificado como não poluído, devido aos baixos valores apresentados neste estudo ($IGeo < 1,0$). Esses dois fatores foram calculados a partir de valores basais da região e então, nem mesmo para o Cr, que apresentou altos valores de concentração, parecem ser indicativos de influência antrópica, mas sim ocorrência natural da região em estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos profissionais do Setor de Química Inorgânica e Setor de amostragem do Cetesb pela ajuda e apoio neste estudo.

REFERÊNCIAS

1. AMORIM, S. V.; PEREIRA, D. J. A. Estudo comparativo dos métodos de dimensionamento para reservatórios utilizados em aproveitamento de água pluvial. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 8, n. 2, p. 53-66, 2008.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/regulacao-e-fiscalizacao/quem-regula/barragens-e-reservatorios> (2019).
3. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo*. São Paulo: Cetesb, 2015. (Série Relatórios)
4. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo*. São Paulo: Cetesb, 2016. (Série Relatórios)
5. FAVARO, D. I. T. *et al.* Major and trace element assessment of Tietê River sediments, São Paulo. *Brazilian Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry*, v. 299, n. 1, p. 797-805, 2014.
6. ROCHA, F. R. *et al.* NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major and trace elements: Tietê River, São Paulo State, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 306, n. 3, p. 655-665, 2015.
7. SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J.; FAVARO, D. I. T. Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande). *Geochimica Brasiliensis*, v. 31, n. 1, p. 37-56, 2017.
8. SCHENEMANN, G.; FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T. Metal, trace and rare earth elements assessment n a sediment profile from Taiapuêba Reservoir, São Paulo State, by INAA. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Anais [...]*, 2019. v. 1, p. 975-988. Sigla do evento: INAC.
9. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). 2019. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/votuporanga/panorama>.
10. SERVIÇO DE ÁGUAS E ESGOTOS DE VOTUPORANGA (“SAEV Ambiental”). 2019. Disponível em: <https://www.saev.com.br/agua>.

11. GOMES, F. C. *et al.* Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, v. 59, p. 123-133, 2009.
12. ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 54, n. 6, p.1051-1070, 2002.
13. SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmetal. Geology*, v. 39, n. 6, p. 611-627, 2000.
14. CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Winnipeg: CCME, 2002. Disponível em: http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmentalquality-guidelines#.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÁGUAS MINERAIS POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

*Lucas Sanzaneze Gonçalves de Souza, Jonathan Pereira de Oliveira,
Jefferson Koyaishi Torrecilha, Paulo Sergio Cardoso da Silva*

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

RESUMO

A análise por ativação é uma técnica analítica altamente sensível para a determinação de praticamente todos os elementos químicos em níveis traço ou ultra traço. É quase totalmente independente da forma e do ambiente químico do elemento, da matriz da amostra e na maioria dos casos não é necessária a utilização de “branco” para as análises. Entre as diversas variantes da análise por ativação, destaca-se a Análise por Ativação de Nêutrons Instrumental (INAA, sigla em inglês). Em amostras de água, os materiais dissolvidos e particulados têm composição determinada pela geologia local, cobertura vegetal e uso do solo, carregando, assim, a assinatura geoquímica da região. A INAA tem sido amplamente utilizada para determinações multielementares em amostras de diversas matrizes por ser uma técnica sensível e confiável para determinações em níveis ambientais.

No entanto, sua aplicação tem sido relativamente pouco utilizada para determinações em amostras de água. Nesse sentido trabalhos realizados no IPEN com análise por ativação no reator IEA-R1 têm mostrado que a técnica é capaz de determinar concentrações de elementos em níveis da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} com grande precisão e exatidão.

1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade dos recursos hídricos para determinados tipos de uso depende fundamentalmente da qualidade físico-química, biológica e radiológica dos aquíferos. O estudo hidrogeoquímico tem por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e constituintes químicos das águas. Ao lixiviar solos e rochas, a água pode ser enriquecida em elementos químicos em solução, provenientes da dissolução de minerais. O conjunto de todos os elementos que a compõe permite estabelecer padrões de qualidade, classificando-a de acordo com seus limites estudados e seus diferentes usos.

Os materiais dissolvidos e particulados da água têm composição determinada pela geologia local, cobertura vegetal e uso do solo, carregando a assinatura geoquímica da região [1]. As fontes naturais de metais para os corpos hídricos ocorrerem por processos de intemperismo e escoamento superficial. Por outro lado, a composição da água também pode ser afetada por fontes de origem antrópica que estão relacionadas à múltiplas atividades humanas, como mineração, atividades industriais e agricultura.

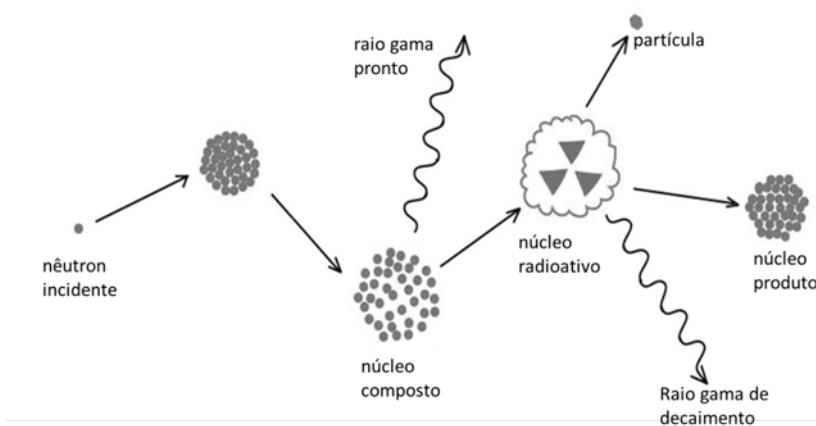
Muitos elementos estão presentes na água em níveis traço, podendo, entretanto, desempenhar papéis essenciais à vida. A ausência ou presença de elementos específicos na água, mesmo em concentrações muito baixas, afeta suas características de diversos modos [2]. Sendo, portanto, necessário a identificação e quantificação desses elementos.

A análise por ativação é uma técnica analítica altamente sensível para a determinação de praticamente todos os elementos químicos em níveis traço ou ultra traço, nos mais diversos tipos de matrizes. É quase totalmente independente da forma e do ambiente químico do elemento e na maioria dos casos não é necessária a utilização de “branco” para as análises [3]. Entre as diversas variantes da análise por ativação, destaca-se a Análise por Ativação de Nêutrons Instrumental (INAA, sigla em inglês). Essa técnica é comumente empregada na análise qualitativa e quantitativa em medicina, criminologia, astronomia, geologia, alimentos entre outras [4,5].

A INAA tem como princípio usar nêutrons para ativar o núcleo do átomo alvo, ou seja, induzi-lo a produzir reações nucleares. Os produtos dessas reações emitem radiações que são características de cada elemento, permitindo a identificação e quantificação do elemento químico em questão. Geralmente a radiação analisada é a radiação gama [3] e sua medida é feita com a utilização de espectrômetros gama de Ge-hiperpuros, capazes de discriminar as energias emitidas pelos radioisótopos formados na ativação.

Embora existam várias fontes de nêutrons (reatores, aceleradores e os radioisotópicos emissores de nêutrons), a mais adequada para análise por ativação são os reatores nucleares de pesquisa. Dentre os diferentes tipos de reatores nucleares existentes, e dependendo da posição no interior do reator e dos materiais utilizados como moderadores de nêutrons de fissão primária, a distribuição de energia e o fluxo de nêutrons podem variar consideravelmente sendo bastante ampla e geralmente é dividida em três componentes principais: nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos. A reação nuclear (n, γ) , na qual o núcleo absorve um nêutron e emite radiação gama, é a mais comumente empregada devido à sua maior probabilidade de ocorrência, tanto com nêutrons térmicos quanto com nêutrons epitérmicos. O processo envolvido na ativação é esquematicamente ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Ilustração da sequência de eventos para uma reação (n, γ) .



Na INAA as amostras são irradiadas juntamente com padrões ou materiais de referência certificados (MRC), cujas concentrações são conhecidas, sob o mesmo fluxo de nêutrons [6]. Desta forma, a concentração do elemento de interesse pode ser determinada comparando-se as áreas dos picos no espectro obtido da amostra com a do MRC de acordo com a seguinte expressão:

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} m_p C_{pi}) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_{pi} m_a}$$

Sendo:

C_{ai} : concentração do elemento i na amostra (mg kg⁻¹ ou %)

C_{pi} : Concentração do elemento i no MRC (mg kg⁻¹ ou %)

A_{ai} : Atividade do elemento i na amostra (cps)

A_{pi} : Atividade do elemento i no MRC (cps)

m_a e m_p : massas da amostra e do MRC, respectivamente (g)

λ : Constante de decaimento do radioisótopo (t⁻¹)

$t_a - t_p$: diferença de tempo (t) entre as contagens da amostra e MRC.

Para determinação das concentrações de radionuclídeos de meia-vida curta, da ordem de segundo a algumas horas, as amostras são irradiadas por períodos de até 30 s. Para determinação das concentrações de radionuclídeos de meia-vida intermediária e longa, ou seja, da ordem de alguns dias a vários anos, normalmente as amostras são irradiadas por períodos que vão de horas a dias. As amostras e os materiais de referência são acondicionados em recipientes, denominados “coelhos”, de plástico para ativação curta e de alumínio para ativação longa, completamente vedados, que são posicionados próximos ao núcleo de reator e expostos ao fluxo de nêutrons especificado. Após a irradiação, aguarda-se um período de decaimento que depende da meia-vida do nuclídeo a ser quantificado pela espectrometria gama. Normalmente, são feitas duas séries de contagens, sendo que a segunda é feita após tempo suficiente para o decaimento dos nuclídeo de menor meia-vida, que foram determinados na primeira contagem, e não aparecerão como interferentes na segunda série de contagem.

Embora a INAA seja uma potente ferramenta para determinação de elementos em baixas concentrações, sua aplicação para determinação de elementos traço em água é relatada em poucos trabalhos encontrados na literatura.

O presente artigo relata a utilização da técnica de análise por ativação neutrônica instrumental em amostras de água, realizadas no Centro do Reator de Pesquisas (CRPq), com a utilização do reator IEA-R1.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para determinação da concentração de elementos traço em água, um volume variando entre 100 mL e 1 L da amostra foi concentrado por evaporação até a

secura, em chapa aquecedora, a uma temperatura de aproximadamente 70°C, para evitar perdas de elementos mais voláteis, como arsênio e selênio. O resíduo seco da amostra é retomado em ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹, transferido para uma cápsula plástica e novamente evaporado até a secura sob lâmpada de luz infravermelho. Para os padrões, uma alíquota foi pipetada diretamente na cápsula plástica e seca sob lâmpada infravermelho. Uma alternativa a este procedimento é pipetar a amostra e os padrões em tiras de papel de filtro e secar sob lâmpada infravermelho.

As cápsulas, ou papéis de filtro, contendo o resíduo sólido da amostra e dos padrões foram acondicionadas nos coelhos e enviadas para irradiação no reator IEA-R1 sob fluxo de nêutrons de 1 a 5 x 10¹² cm² s⁻¹, por períodos de vinte segundos e oito horas, para as ativações curta e longa, respectivamente. Em todos os casos, foram realizadas análises de banco para correção dos resultados obtidos em função das baixas concentrações esperadas.

As contagens das atividades induzidas foram realizadas por espectrometria gama utilizando-se detectores de Ge-hiperpuros. A análise dos espectros foi realizada com a utilização de softwares Vispect2 e CAX, para identificação das linhas de transição de cada nuclídeo formado bem como para integração do número de contagens de fótons gama emitidos durante o período de contagem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os valores de limites de detecção obtidos para as determinações elementares em amostras de água por INAA, praticadas no laboratório de análise por ativação do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do IPEN.

Tabela 1 – Limites de detecção obtidos na INAA para os procedimentos de pipetagem em papel de filtro e secagem em cápsula plástica

Elemento	Papel (n=2)	Cápsula (n=2)	Elemento	Papel (n=2)	Cápsula (n=2)
As	0,002	0,003	Na(%)	0,00001	0,00001
Br	0,003	0,002	Nd	0,02	0,02
Ce	0,002	0,002	Rb	0,01	0,01
Co	0,0003	0,0003	Sb	0,001	0,0005
Cr	0,004	0,003	Se	0,002	0,002
Cs	0,0008	0,0007	Sm	0,0002	0,001
Eu	0,0001	0,0001	Tb	0,0005	0,0004
Fe(%)	0,00002	0,00002	Th	0,0004	0,0004
Hf	0,0005	0,0004	U	0,002	0,002
K(%)	0,0010	0,0004	Yb	0,0006	0,0005
La	0,001	0,0009	Zn	0,01	0,01
Lu	0,0001	0,0001	Zr(%)	0,2	0,3

Silva e colegas [7] realizaram uma caracterização dos elementos traço de amostras de águas minerais do Balneário de Águas de Lindoia. Neste trabalho, também foi realizada uma validação da metodologia pela análise de soluções de concentração conhecida dos elementos. Os resultados são apresentados na Tabela 2. Verifica-se que houve boa concordância entre os valores medidos e os esperados. Quanto às amostras de Águas de Lindoia, foi observado que a água desta localidade é hiposalina, com os elementos cálcio (Ca), bromo (Br), sódio (Na) e magnésio (Mg) apresentando as concentrações mais elevadas. Também foram determinadas as concentrações dos elementos ferro (Fe), bário (Ba), cobalto (Co), céscio (Cs), európio (Eu), lantânio (La), lutécio (Lu), rubídio (Rb), escândio (Sc), selênio (Se), urânio (U), zinco (Zn), vanádio (V) e manganês (Mn), todos na ordem de alguns $\mu\text{g g}^{-1}$.

Torrecilha e colegas [8] determinaram a concentração inorgânica presente em quatro fontes de água minerais de Água de Lindoia e em três de Poços de Caldas e encontraram que as águas de Poços de Caldas apresentam um maior teor de elementos dissolvido, como bário (Ba), cloro (Cl), potássio (K), sódio (Na), rubídio (Rb) e selênio (Se).

Souza e Silva [9] estudaram a validação para determinação da concentração de urânio em água por análise por ativação analisando padrões sintéticos preparados por diluição de solução padrão de urânio. Os autores encontraram uma boa concordância entre os valores esperados e os valores medidos, embora com uma tendência negativa, ou seja, os valores medidos ficaram sistematicamente mais baixos que o esperado, com erro relativo variando entre 9% e 27%. Neste trabalho também foram determinadas as concentrações de U em água de torneira coletadas em diferentes regiões da cidade de São Paulo e foi verificado que as concentrações nessas amostras foram da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 2 – Validação da metodologia de INAA para amostras de água

	Concentração esperada	Concentração medida	
$\mu\text{g g}^{-1}$			
Ba	0,42	0,57	$\pm 0,03$
Ca	20	17	± 3
Br	52	35,0	$\pm 0,5$
Fe	1	1,04	$\pm 0,02$
Na	1	1,63	$\pm 0,04$
Mg	0,52	0,75	$\pm 0,06$
ppb			
Co	2,6	2,27	$\pm 0,04$
Cs	2,6	2,2	$\pm 0,2$
Eu	1	1,10	$\pm 0,04$
La	26,1	25,0	$\pm 0,5$
Lu	1	0,97	$\pm 0,05$
Rb	52	59	± 3
Sc	1	0,701	$\pm 0,005$
Se	52	59,9	$\pm 0,7$
U	26,3	27	± 2
Zn	104	135	± 5
Mn	52	87	± 2

4. CONCLUSÕES

A análise por ativação mostrou-se uma poderosa ferramenta para determinação de quantidades traço em amostras de água, apresentando resultados satisfatórios em relação ao desvio padrão relativo obtido nas medidas, principalmente considerando-se que em amostras de água muitos elementos estão presentes na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. O procedimento de preparo da amostra, para análise, é bastante simples, porém salienta-se que devido às baixas concentrações esperadas é fundamental a realização de um branco para correção dos resultados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos balneários de das cidades de Poços de Caldas e Águas de Lindoia pela concessão das amostras.

REFERÊNCIAS

1. BRICKER, O. P.; JONES, B. F. Main factors affecting the composition of natural waters. In: SALBU, B.; STEINNES, E. (ed.). *Trace elements in natural waters*. Boca Raton: CRC Press, 1995. p. 1-20.
2. DKHAR, E. N.; DKHAR, P. S.; ANAL, J. M. H. Trace elements analysis in drinking water of meghalaya by using graphite furnace-atomic absorption spectroscopy and in relation to environmental and health issues. *Journal of Chemistry*, v. 2014, 2014. 8 p. Article ID 975810. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/975810>.
3. VÉRTES, A. *Handbook of nuclear chemistry*. 2^a ed. New York: Springer Reference, 2011.
4. ROCHA, F. R.; SILVA, P. S. C.; CASTRO, L. M.; BORDON, I. C. C. L.; OLIVEIRA, S. M. B.; FÁVARO, D. I. T. NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major, and trace elements: Tietê River, São Paulo State, Brazil. *J Radioanal Nucl Chem*, v. 306, p. 655-665, 2015.
5. ALBUQUERQUE, C. R.; MAIHARA, V. A.; ALVES, C. B. L.; SILVA, P. S. C. Seaweed as a source of essential elements. *Braz. J. Rad. Sci.*, v. 7, n. 2A, p. 1-9, 2019. DOI: 10.15392/bjrs.v7i2A.687.
6. GLASCOCK, M. D. *An overview of Neutron Activation Analysis*. Columbia, Archaeometry Laboratory, University of Missouri Research Reactor, 2010.
7. SILVA, P. S. C.; SAUEIA, C. H. R.; OLIVEIRA, J. P.; LAZZERINE, F. T. Effective dose assessment due to Águas de Lindoia water ingestion. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY – ENVIRA-2015, 21-25 set. 2015, Thessaloniki/Greece. *Proceedings [...]*, 2015.
8. TORRECILHA, J. K.; LAZZERINE, F. T.; SILVA, P. S. C. Bentonite and montmorillonite maturation with Águas de Lindoia, Peruíbe and Poços de Caldas waters. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 7, p. 1-16, 2019.
9. SOUZA, L. S. G.; SILVA, P. S. C. Uranium determination in tap water by INAA. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Anais [...]*, 2019. v. 1, p. 1. Sigla do evento: INAC.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DE MATRIZES BIOLÓGICAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE INAA

Lucio Leonardo^{1,2}; Sandra R. Damatto¹

¹Centro de Metrologia das Radiações – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP
lucioleo@ipen.br

²Centro Universitário São Camilo
Av. Nazaré, 1501 – Ipiranga
04263-200 São Paulo – SP

RESUMO

A INAA foi utilizada no estudo do uso de líquens *Canoparmelia texana* como bioindicador ambiental de radionuclídeos e metais em região impactada por NORM, na proposta de uso da tartaruga de água doce *Trachemis scripta elegans* como bioindicadora ambiental em áreas urbanas de São Paulo e com o objetivo de caracterização química elementar dos produtos derivados da *Nicotiana tabacum* L. Foram determinados nas irradiações realizadas no reator IEA-R1 do IPEN, os elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn usando os materiais de referência lichen,

folhas de pêssigo, folhas de tomate, peixe e mexilhão. Os resultados indicaram a possibilidade do uso da espécie de líquens como bioindicador de radioatividade e metais, pois as concentrações máximas obtidas de $53 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$, $79 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$, 135 mg kg^{-1} para os elementos Hf, Ta e ΣETR , foram maiores que as concentrações $1,51 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, $1,70 \pm 0,22 \text{ mg kg}^{-1}$ e $8,5 \text{ mg kg}^{-1}$ da amostra considerada *background*, respectivamente, indicando o enriquecimento dos elementos citados. Nas amostras da tartaruga de água doce, os referidos elementos químicos foram determinados no casco, tecido epidérmico córneo, músculo, rim, coração e pulmões e as maiores concentrações foram para os elementos Ca, K e Na. Nas amostras de escudo epidérmico e casco foi observada a presença de Zn que pode ser uma característica da espécie ou uma contribuição do ambiente, sendo necessário mais amostras para a verificação da possibilidade de uso da espécie como bioindicador. Nos produtos derivados da *Nicotiana tabacum* L. comercializados em algumas regiões do Brasil, como cigarros, charutos, fumo de corda e rapé, os elementos que apresentaram maiores concentrações foram Ba, Br, Ca, Ce, K, e Zn.

1. INTRODUÇÃO

As possibilidades de utilização do reator IEA R-1 na aplicação da análise por ativação com nêutrons térmicos têm fomentado várias pesquisas ambientais. Utilizando padrões específicos irradiados juntamente com a matriz estudada e posteriormente realizando-se a espectroscopia gama a partir das medidas em detectores HPGe do Laboratório de Radiometria Ambiental, a caracterização de vários elementos permitiu a conclusão em diversos estudos ambientais. No período de 2007 a 2010, a hipótese de utilização de líquens da espécie *Canoparmelia texana* como bioindicadora de radioatividade ambiental e metais motivou uma série de medidas gama passiva, alfa e beta total precedidas de um procedimento radioquímico e da técnica de INAA com a utilização do reator IEA-R1 em amostras de líquens e de solo em duas regiões impactadas por NORM. Leonardo e colegas [1-3] apresentaram resultados dessas análises. No período de 2016 a 2018, o reator IEA-R1 foi utilizado novamente para a caracterização elementar da espécie exótica de tartaruga de água doce *Trachemis scripta elegans* procedente de parques urbanos, recebida eutanasiada da prefeitura da cidade de São Paulo devido à controle populacional. As investigações da possibilidade de utilização de tal espécie como bioindicador ambiental para metais tem sido estudado [4-6]. Além de estudos ambientais, a aplicação da técnica de INAA permitiu contribuição para estudos na área de saúde com a determinação de concentrações significativas de elementos em produtos derivados da planta *Nicotiana tabacum* L na análise

dos principais produtos comercializados no Brasil, como cigarros, charutos, fumo de corda e rapé [7,8].

2. APLICAÇÕES AMBIENTAIS

O estudo de bioindicadores de poluição ambiental encontra-se desenvolvido em países da Europa [9] e relativamente novo no Brasil. Nas condições ambientais específicas do país e para aplicações não só para metais, como o caso de poluição radioativa, o campo de pesquisa se mostrou inédito e promissor. As particularidades dos líquens e as possibilidades do estudo em tartarugas possibilitam investigação ambiental em regiões impactadas, seja por NORM ou em ambientes urbanos.

2.1. O Líquen *Canoparmelia texana* como Bioindicador Ambiental

Os líquens são uma associação simbiótica entre uma alga ou uma cianobactéria e um fungo. Como a superfície em contato com o ambiente é isenta de uma camada protetora (cutícula) e de camada cerosa, seu conteúdo hídrico varia segundo a umidade ambiente, havendo assim a possibilidade de absorção de partículas de poluição ambiental que se acumula no espaço intercelular [10]. Em ambientes poluídos, a espécie de líquens *Canoparmelia texana* prevalece em relação às demais espécies e apresenta grande superfície folhosa, ou seja, maior área de absorção.

Dois locais de estudo em regiões impactadas por NORM foram escolhidos: as imediações de indústrias de chumbo e estanho metálico localizado no município de Pirapora do Bom Jesus – SP e nas proximidades das pilhas de fosfogesso, resíduo da produção de fertilizantes fosfatados, em Cubatão – SP.

Os líquens coletados em vários pontos, incluindo o ponto considerado *background*, foram submetidos à pré-tratamento com a remoção mecânica de impurezas com auxílio de microscópio binocular. Aproximadamente 200 mg de cada amostra e padrões foram irradiados por 16 horas sob fluxo de $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$ n.cm⁻² s⁻¹ e contados em duas séries de medidas defasadas em uma semana. Com o auxílio dos materiais de referência IAEA-Lichen-336, BEN-Basalt IWG-GIT, USGS MAG-1 e IAEA-Soil 7, foram analisados os elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn.

Dos elementos analisados, as concentrações mais relevantes em comparação aos resultados das amostras consideradas *background* foram obtidas na região

impactada por NORM devido a indústria de produção de chumbo e estanho metálico e são apresentados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Concentração (mg kg⁻¹) de Hf, Ta e do ΣETR em amostras de líquens em Pirapora do Bom Jesus e ΣETR em Cubatão

	Pirapora do Bom Jesus			Cubatão
	Hf (mg kg ⁻¹)	Ta (mg kg ⁻¹)	ΣETR (mg kg ⁻¹)	ΣETR (mg kg ⁻¹)
Conc. máxima	53 ± 5	79 ± 8	135	146
Concentração bg	1,51 ± 0,05	1,70 ± 0,22	8,5	16

2.2. Estudos da tartaruga de água doce *Trachemis scripta elegans* como bioindicadora ambiental

A espécie de tartaruga de água doce *Trachemis scripta elegans* (Wied-Neuwied, 1839) é exótica, de origem americana, sendo introduzida comercialmente de modo ilegal no Brasil como animal de estimação. Considerada invasora, a agressividade característica de animais adultos faz com que os mesmos sejam costumeiramente abandonados pelos proprietários em parques das cidades, geralmente em locais que podem estar contaminados. De fácil adaptação, essa espécie pode competir com espécies nativas motivando a prefeitura a realizar um controle. O estudo visou avaliar a concentração de elementos acumulados nos animais para detectar possíveis contaminantes presentes nos corpos d'água que possam vir a interferir na saúde humana e qualidade ambiental. Para tanto, amostras de tecidos de 10 fêmeas doadas pelo DEPAVE, já eutanasiadas e congeladas, foram submetidas na técnica INAA utilizando materiais de referência IAEA-Lichen – 336, Tomato Leaves do NIST e Soil 3 da IAEA.

Os resultados obtidos indicam concentrações características nos diferentes tecidos devido suas funções específicas. A concentração relevante encontrada foi do elemento Zn (valor máximo 255 ± 8 mg kg⁻¹) em amostras de escudo epidérmico que, em comparação a 64 ± 2 mg kg⁻¹ de Zn encontrado no osso e do valor de referência da Crosta Continental Superior 52 mg kg⁻¹. O resultado pode indicar uma característica da espécie ou uma ação antrópica no ambiente, necessitando de mais estudos.

2.3. Caracterização Química Elementar dos Produtos Derivados da *Nicotiana tabacum* L

Os derivados do *Nicotiana tabacum* L são os produtos comercializados mais consumidos no mundo, por exemplo, o cigarro, o charuto e o narguilé [11,12]; entre esses produtos destaca-se o cigarro, por ser o mais consumido e ser considerado um dos produtos de consumo mais lucrativos do mundo. Os efeitos danosos que estes produtos causam a saúde humana são há anos intensivamente discutidos e muitos estudos são realizados mundialmente relacionando o uso dos derivados do tabaco com diversas doenças [13-15].

A fumaça do cigarro é constituída de duas fases, a particulada, que é composta por nicotina e alcatrão, sendo esse último composto de várias substâncias cancerígenas, e a fase gasosa, composta por substâncias tóxicas, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, amônia, nitrosamidas voláteis, cianeto de hidrogênio, compostos voláteis de enxofre e hidrocarbonetos, As, Ni, Cd, substâncias radioativas como o ^{210}Pb e ^{210}Po , entre outros [16,12,17].

No estudo dos derivados da *N. tabacum* L. foram analisados os cigarros convencionais, cigarros aromatizados, cigarros de palha, charutos, rapés e fumo de corda desfiado e em rolo (Tabela 2), totalizando 82 amostras. As diversas amostras foram adquiridas em estabelecimentos comerciais públicos e os elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Fe, K, La, Na, Rb, Sm, Sc, Th e Zn, foram determinados pela técnica de INAA. Os maiores valores de concentração foram obtidos para os elementos Ca, K, Ba, Br, Ce e Zn e as amostras que apresentaram as maiores concentrações desses elementos foram os de cigarros de palha e fumos de corda [7,8].

Tabela 2 – Concentração obtidas nos derivados do *Nicotiana tabacum* L

Cig. não aromatizado	Cig. aromatizado	Cig. de palha	Charuto	Fumo de corda	
Ca (%)	3,1	2,4	3,6	4,1	2,5
K (%)	3,5	< 0,3	2,4	3,8	3,5
Ba (mg kg⁻¹)	140	121	112	102	123
Br (mg kg⁻¹)	56	49	55	111	67
Zn (mg kg⁻¹)	38	38	64	68	74
Ce (mg kg⁻¹)	2,9	1,8	6,1	1,8	5,4

3. CONCLUSÕES

Matrizes biológicas podem fornecer informações sobre possíveis contaminações ambientais por elementos químicos inorgânicos e consequentemente dados relevantes para a saúde humana. A técnica analítica de análise por ativação com

nêutrons instrumental tem se mostrado eficaz nas determinações dos principais elementos de interesse em estudos ambientais.

REFERÊNCIAS

1. LEONARDO, L.; MAZZILLI, B. P.; DAMATTO, S. R.; SAIKI, M.; OLIVEIRA, S. M. B. Assessment of atmospheric pollution in the vicinity of a tin and lead industry using lichen species *Canoparmelia texana*. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 102, p. 906-910, 2011.
2. LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R.; GIOS, B. R.; MAZZILLI, B. P. Lichen specie *Canoparmelia texana* as bioindicator of environmental impact from the phosphate fertilizer industry of São Paulo, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 299, p.1935-1941, 2013.
3. MAZZILLI, B. P.; LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R. Monitoring anthropogenic airborne natural radionuclides in the vicinity of a TENORM industry using lichen as bio-indicator. *In: 6th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIAL (NORM VI)*, 2010, Marrakech. *Anais [...]*, 2010. v. 1, p. 66-72.
4. SARTORI, L. P.; LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R.; SANTOS, N. D.; AUGUSTO, V. M. Use of exotic turtle (*Trachemys scripta elegans*) as bioindicators of trace elements from the urban area of São Paulo. *In: 2nd PAN-AMERICAN CONFERENCE FOR ALTERNATIVE METHODS*, 2018, Rio de Janeiro–RJ. *Anais [...]*, 2018.
5. SANTOS, N. D. D.; AUGUSTO, V. M.; SARTORI, L. P.; LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R. Caracterização elementar em amostras de tartarugas de água doce *Trachemis scripta elegans*. *In: III CONGRESSO MULTIPROFISSIONAL*, 9-10 nov. 2018, São Paulo–SP. *Anais [...]*. São Paulo: Centro Universitário São Camilo. Disponível em: https://saocamilo-sp.br/assets/uploads/AF_Anais_3ºCongresso.pdf.
6. LEONARDO, L. *et al.* Metais determinados na espécie de cágado *Trachemys scripta elegans* Wied, 1839 abandonadas em área urbana de São Paulo–SP. *In: 18º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA*, 18-21 set. 2016, Florianópolis–SC. *Anais [...]*, 2016.
7. OLIVEIRA, A. S. G. R.; DAMATTO, S. R. Estudo da composição elementar de derivados de tabaco pela Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental. *In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA*, 22-25 ago. 2017, Búzios–RJ. *Anais [...]*, 2017.

8. OLIVEIRA, A. S. G. R. *Radioatividade natural, elementos maiores e traços determinados em produtos nacionais derivados da Nicotiana tabacum L.* 2017. 174 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2017. DOI: 10.11606/D.85.2017.tde-13122017-105430.
9. CONTI, M. E.; CECCHETTI, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment: a review. *Environmental Pollution*, v. 114, p. 471-492, 2001.
10. GARTY, J.; GALUN, M.; KESSEL, M. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus. *The New Phytologist*, v. 82, p. 159-168, 1979.
11. KHATER, A. E. M.; ABD EL-AZIZ, N. S.; AL-SEWAIDAN, H. A.; CHAOUACHI, K. Radiological hazards of Narghile (hookah, shisha, goza) smoking: activity concentrations and dose assessment. *J. Environ. Radioac.* v. 99, p. 1808-1814, 2008.
12. PRATA, V. M.; EMÍDIO, E. S.; DÓREA, H. D. Aplicação de métodos quimiométricos na caracterização de charutos utilizando extração por dispersão da matriz em fase sólida e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. *Quim. Nova*, v. 34, n. 1, p. 53-58, 2011.
13. ARNSON, Y.; SHOENFELD, Y.; AMITAL, H. Effects of tobacco smoke on immunity, inflammation and autoimmunity. *J. Autoim.*, v. 34, p. J258-J265, 2010.
14. MORTENSEN, M. E.; WONG, L-Y.; OSTERLOH, J. D. Smoking status and urine cadmium above levels associated with subclinical renal effects in U.S. adults without chronic kidney disease. *Int. J. Hyg. Environ. Heal.*, v. 214, p. 305-310, 2011.
15. DELA CRUZ, C. S.; TANOUE, L. T.; MATTHAY, R. A. Lung cancer: epidemiology, etiology, and prevention. *Clin. Chest. Med.*, v. 32, p. 605-644, 2012.
16. VERMA, S.; YADAV, S.; SINGH, I. Trace metal concentration in different Indian tobacco products and related health implications. *Food Chem. Toxic.*, v. 48, p. 2291-2297, 2010.
17. DUAN, J.; HUANG, Y.; LI, Z.; ZHENG, B.; LI, Q.; XIONG, Y.; WU, L. MIN, S. Determination of 27 chemical constituents in Chinese southwest tobacco by FT-NIR spectroscopy. *Ind. Crops Prodc.*, v. 40, p. 21-26, 2012.
18. WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.

MONITORAÇÃO RADIOLÓGICA DOS EFLUENTES GASOSOS DO REATOR IEA-R1 DO IPEN

Luiz H. Gabriel, Carlos E. C. Rodrigues, Paulo R. Nogueira, Sandra R. Damatto, Vera L. K. Isiki, Luiz F. L. Teixeira, Marcelo F. Máduar e Marcos M. Alencar

Laboratório de Radiometria Ambiental – Centro de Metrologia das Radiações Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
luiz.henrique.gabriel@usp.br

RESUMO

A operação normal de uma instalação nuclear ou radiativa envolve a liberação de efluentes radioativos líquidos e/ou gasosos. No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) existem diversas instalações nucleares e radiativas, desenvolvendo atividades no campo da física nuclear, radioquímica, engenharia nuclear, produção de radioisótopos e radio fármacos, aplicação de técnicas nucleares na indústria entre outras. A Gerência de Radioproteção do IPEN estabeleceu um programa de amostragem dos efluentes radioativos para determinar a quantidade de material radioativo (termo fonte) liberada para o meio ambiente e detectar imediatamente, qualquer liberação não planejada acima dos limites operacionais pré-estabelecidos. O controle radioativo dos efluentes gasosos e do ar atmosférico ambiental do Instituto foi implementado em 1988 e é realizado pelo Laboratório de Radiometria Ambiental – Centro de Metrologia das Radiações. No controle dos efluentes gasosos são analisados semanalmente, por espectrometria

gama de alta resolução com detector de germânio hiperpuro, filtros de celulose e de carvão das instalações radioativas do IPEN, como o Centro do Reator de Pesquisas IEA-R1 e também o Centro de Aceleradores e Ciclotron e a Diretoria de Radiofarmácia – Prédio I e II. Desde a operação do controle dos efluentes gasosos há trinta anos, mais de 3000 filtros foram analisados e os radionuclídeos determinados na maioria das amostras durante esse período de amostragem no Centro do Reator de Pesquisas IEA-R1 foram ^{131}I e ^{123}I . Os resultados obtidos das análises dos filtros do controle dos efluentes gasosos são publicados em relatório de avaliação periódica e disponibilizados internamente via intranet. Todos os resultados obtidos, de 1988 a 2018, confirmam que a liberação de efluentes gasosos radioativos da operação normal das instalações nucleares e radioativas do IPEN está sendo adequadamente controlada e que o impacto radiológico causado por essa liberação é insignificante quando comparado aos limites recomendados pela regulamentação atual da CNEN de 2005.

1. INTRODUÇÃO

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) há diversas instalações nucleares e radiativas, desenvolvendo atividades no campo da física nuclear, radioquímica, engenharia nuclear, produção de radioisótopos e radiofármacos, aplicação de técnicas nucleares na indústria e radioproteção e monitoração ambiental.

A atividade normal de uma instalação nuclear ou radiativa, assim como qualquer outra atividade humana, apresenta certo risco, pois, em geral, envolve a liberação de efluentes radioativos líquidos e/ou gasosos; uma completa remoção dos radionuclídeos contidos nestes efluentes, antes de serem liberados para o meio ambiente, não é praticamente possível.

A Gerência de Radioproteção da instituição, por meio da Supervisão de Radioproteção de cada instalação estabelece o programa de amostragem dos efluentes radioativos [1] para determinar a quantidade de material radioativo, termo fonte, liberada para o meio ambiente e detectar imediatamente qualquer liberação não planejada acima dos limites operacionais pré- estabelecidos.

O controle de efluentes é, portanto, uma monitoração de caráter preventivo, pois uma vez determinado o termo fonte da instalação e as características do meio ambiente receptor, é possível avaliar a dose de radiação recebida pelos indivíduos do público e, em particular, pelo grupo crítico, antes que o material radioativo seja lançado no meio ambiente.

Para demonstrar que as doses de radiação proveniente da liberação dos efluentes radioativos permanecem abaixo dos limites estipulados, em um grau de risco aceitável para a população em geral, durante a operação normal das instalações, são realizadas medidas *in-loco* do nível de radioatividade. Estas medidas são realizadas na forma de um programa de monitoração radiológica ambiental [2,3]. Portanto, o objetivo primário de um programa de monitoração radiológica ambiental é o controle radiológico, um controle de caráter confirmatório, que irá estimar se as suposições feitas no cálculo de dose, a partir do termo fonte, estão corretas.

Os laboratórios do Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) do Centro de Metrologia das Radiações (CMR) foram instituídos a partir dos anos 1980. O LRA estabeleceu e realiza rotineiramente o Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN, desde a sua implementação em 1988, além de realizar a coleta e medida dos efluentes radioativos gasosos do IPEN, onde estão inclusos os gerados pela operação rotineira do reator IEA-R1. Portanto, o objetivo deste trabalho foi apresentar os resultados obtidos da análise dos efluentes gasosos, coletados em filtros de papel e carvão, liberados para o meio ambiente e provenientes da operação do Reator de Pesquisas IEA-R1.

2. METODOLOGIA

2.1. Amostragem e Medida dos Filtros de Papel e Carvão

Os efluentes radioativos gasosos são coletados por meio da amostragem de arsemanal, utilizando filtros de papel e carvão ativado (Figura 1a e 1b), coletados na chaminé do reator IEA-R1 (Figura 2).

Os filtros de papel e carvão ativado são analisados por espectrometria gama com detector de germânio hiper puro e eletrônica associada a um analisador multicanal. A análise dos espectros gama foi realizada com o código InterWinner [5]. Nesses filtros, os radionuclídeos ^{123}I e ^{131}I foram determinados a partir do termo fonte anual das instalações do IPEN [6].

A metodologia de medida por espectrometria gama é verificada anualmente no Programa Nacional de Intercomparação (PNI) coordenado pelo IRD-CNEN/RJ [7], cujas medidas realizadas no LRA apresentam resultados satisfatórios.

Os resultados das análises dos filtros são compilados e avaliados anualmente na forma de um relatório de avaliação das doses efetivas nos grupos críticos da população decorrentes da operação rotineira das instalações do IPEN [8] e de um relatório de avaliação do Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN [9].

Figura 1 – Amostragem de ar no reator IEA-R1; amostrador de ar (a); filtros de carvão e papel (b).



(a)



(b)

O impacto radiológico provocado pela operação da instalação nuclear e radiativa funcionando nas dependências do IPEN é avaliado considerando a influência da operação normal na comunidade circunvizinha, isto é, avaliando a dose nos indivíduos do público [10].

2.2. Estimativa da dose efetiva no grupo crítico no ano de 2018

A modelagem da dispersão na atmosfera dos efluentes gasosos e aerossóis liberados pelo reator IEA-R1 em operação rotineira foi feita com o uso dos dados meteorológicos locais correspondentes ao máximo período contínuo de operação da torre meteorológica situada no *campus* do IPEN. No período compreendido entre os anos de 2000 e 2006 predominaram os ventos provenientes do setor SSE, durante 19,94% do tempo, medidos à altura de 30 m. A média geométrica da velocidade dos ventos deste setor foi de $u_a = 2,86$ m/s [11,12]. A Figura 3 apresenta uma imagem aérea do *campus* do IPEN e seu entorno [13].

Figura 2 – Mapa descritivo das instalações do IPEN, em destaque o Centro do Reator de Pesquisas [4].



Figura 3 – Imagem aérea do *campus* do IPEN e seu entorno [13].



O grupo crítico da população para a exposição aos efluentes gasosos e aerossóis foi definido como sendo constituído pelos trabalhadores e frequentadores do Parque Esporte para Todos, que é a área externa ao *campus* mais próxima às chaminés das instalações do IPEN no setor NNW. A distância mínima do local aos pontos de liberação é de 450 m lineares.

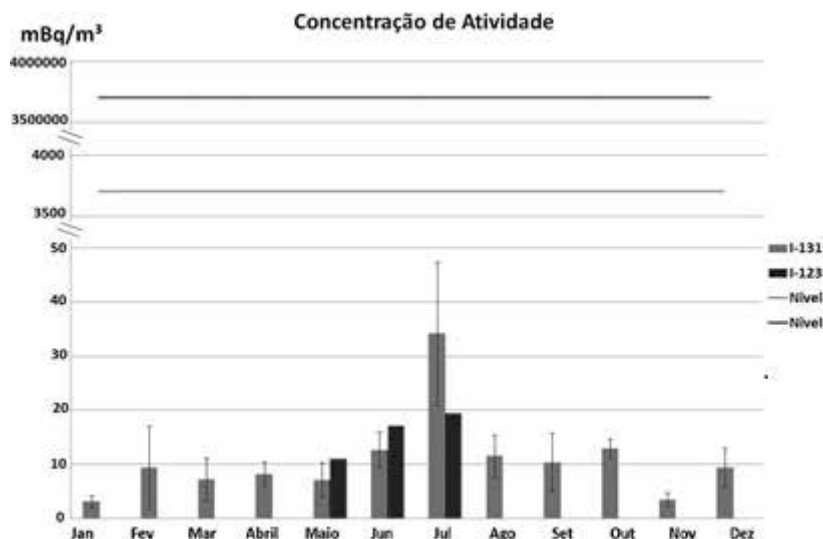
Para efluentes gasosos e aerossóis, e considerando que não há atividade agrícola na zona de influência das instalações, as vias de exposição do indivíduo à radiação a serem consideradas são: exposição interna pela inalação do material na nuvem radioativa; irradiação externa a partir de depósitos de radionuclídeos no solo; irradiação externa decorrente da imersão do indivíduo na nuvem radioativa [14].

A liberação de efluentes gasosos e aerossóis é feita pela chaminé no edifício do Reator de Pesquisas IEA-R1 e ocorre na zona atmosférica de deslocamento. Nesse caso, recomenda-se [14] o uso do modelo de pluma gaussiana com médias por setor. Os resultados obtidos para as análises dos filtros de papel e carvão dos efluentes gasoso são publicados em um relatório de avaliação periódica, disponibilizado internamente via intranet e encaminhados anualmente ao IBAMA e CNEN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos trinta anos de operação do PMRA (Programa de Monitoramento Radiológico Ambiental) os resultados das análises têm mostrado que os níveis de dispensa de rejeitos radioativos gasosos, do Reator de Pesquisas IEA-R1, estão dentro do permitido pela norma da CNEN [11]. Para exemplificar os resultados de concentração de atividade dos filtros de papel e carvão provenientes do reator IEA-R1, na Figura 4 são apresentados os resultados de medida de ^{123}I e ^{131}I dos referidos filtros do ano de 2018. A atividade total liberada de ^{131}I para a atmosfera em 2018 foi estimada em $2,7 \times 10^5$ Bq [6]. Adotando a hipótese conservativa na qual o indivíduo estivesse submetido simultaneamente à exposição decorrente de todas as vias de exposição e todos os radionuclídeos considerados, a dose efetiva no grupo crítico da população decorrente da descarga de efluentes gasosos e aerossóis radioativos pelo reator IEA-R1 foi estimada em $2,2 \times 10^{-7}$ mSv durante o ano de 2018. Este valor pode ser considerado insignificante do ponto de vista de proteção radiológica, pois é seis ordens de magnitude inferior ao limite de dose anual máximo admissível para indivíduos do público [11], que é de 1 mSv/ano.

Figura 4 – Concentração de atividade dos radionuclídeos ¹²³I e ¹³¹I, ano de 2018, e correspondentes níveis de dispensa de cada radionuclídeo.



4. CONCLUSÕES

Todos os resultados históricos obtidos até o momento, desde a implementação em 1988 do Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN, confirmam que a liberação de efluentes gasosos radioativos da operação normal do reator IEA-R1 do IPEN está sendo adequadamente controlada e o impacto radiológico causado por liberação gasosa de material radioativo é insignificante quando comparado aos limites recomendados pela regulamentação atual da Comissão nacional de Energia Nuclear.

REFERÊNCIAS

1. PGRP “Plano Geral de Radioproteção das Instalações Nucleares e Radiativas do IPENCNEN/SP”. Documentos Ambientais e de Segurança do SGI. LISTA MESTRA DO SGI DA QUALIDADE, MEIO AMBIENTE E SEGURANÇA. Sistema de Gestão Integrada do *IPEN*. São Paulo, novembro, 2002.
2. PR 3.01/008:2011 POSIÇÃO REGULATÓRIA 3.01/008 “Programa de Monitoração Radiológica Ambiental”, da NORMA CNEN – NN – 3.01, aprovada pela resolução CNEN No102, de 22.12.2010, publicada no D.O.U. em 10.05.2011

3. PR 3.01/009:2011 POSIÇÃO REGULATÓRIA 3.01/009:2011 “Modelo para a Elaboração de Programa de Relatórios de Monitoração Radiológica Ambiental”, da NORMA CNEN – NN– 3.01, aprovada pela resolução CNEN No 102, de 22.12.2010, publicada no D.O.U. em 10.05.2011.
4. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. <https://www.ipen.br>. Acesso: 5/11/2019.
5. Interwinner™ 6.0MCA “*Emulation, Data Acquisition and Analysis software for Gamma and Alpha Spectroscopy IW-B32 2004.ORTEC*”. Oak Ridge, TN, USA. 2004.
6. TERMO-FONTE-G-2018. Termo Fonte do Efluente Radioativo Gasoso das Instalações do ipen – 2018, Documento interno LRA/CMR. São Paulo, 2019.
7. PNI – IRD. “Programa Nacional de Intercomparação de Resultados de Análises de Radionuclídeos em Amostras Ambientais”. Rodadas de abril/1997 a dezembro/2011.
8. DEGCP-”*Relatório de avaliação das doses efetivas nos grupos críticos da população decorrentes da operação rotineira das instalações do IPEN no ano de 2010*”. 2010.
9. REL-PMRA. “*Relatório de avaliação do programa de monitoração radiológica ambiental do IPEN*” – 2008.Relatórios. LISTA MESTRA DO SGI DA QUALIDADE, MEIO AMBIENTE E SEGURANÇA. Sistema de Gestão Integrada do ipen. São Paulo, agosto, 2009.
10. IAEA SRS 19 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY “*Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment*”.Vienna, 2001 (Safety Report Series Nr. 19).
11. Norma CNEN NN 8.01. “GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS DE BAIXO E MÉDIO NÍVEIS DE RADIAÇÃO”, Resolução CNEN 167/14 Abril / 2014.
12. RA-DEGCP-2016. Relatório de avaliação das doses efetivas nos grupos críticos da população decorrentes da operação rotineira das instalações do IPEN – 2016, Documento interno LRA/CMR. São Paulo, 2017.
13. GOOGLE. <https://www.google.com.br/maps/@-23.5635355,-46.7355024,1471m/>}data=!3m1!1e3?hl=pt-BR. Acesso em: 1º jun. 2017.
14. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment*. Vienna: IAEA, 2001. (SafetyReports Series, n. 19)

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL EM CARBONATO GERADO NA MINERAÇÃO DE NIÓBIO

Rafaella M. Ayllon, Jefferson K. Torrecilha e Paulo Sérgio Cardoso Silva

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
rafaellayllon@gmail.com

RESUMO

O armazenamento de rejeitos provenientes de atividades antrópicas é uma preocupação devido a possíveis problemáticas ambientais. A CNEN define indústrias NORM, como aquelas que lidam com materiais radioativos de origem natural, incluindo os processos de transformação de matérias-primas que podem ocasionar um aumento na concentração não intencional dos radionuclídeos naturais. A obtenção de nióbio é proveniente da mineração de rochas sendo um metal de importância econômica devido a sua utilização em ligas para melhorar as propriedades físicas de aços. O resíduo da mineração do nióbio contém traços de radionuclídeos que devem ser armazenados cumprindo as normas estabelecidas enquanto as indústrias NORM, responsáveis pela mineração, buscam alternativas para sua utilização. O resíduo de interesse deste trabalho é um carbonato obtido

por meio da extração de nióbio e o Brasil não possui normas sobre os limites que possibilitem o uso deste material. O estudo busca apresentar a concentração dos elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Yb e Zn presentes no carbonato, que foram obtidas por análise instrumental de ativação de nêutrons, utilizando o reator IEA-R1. As amostras foram bombardeadas com nêutrons térmicos, sob um fluxo da ordem de 10^{12} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ por oito horas. A técnica apresenta alta sensibilidade para detecção de quantidades traço e não necessita de grandes quantidades de amostras.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui um grande patrimônio mineral e sua exploração tem alta importância na matriz econômica do país. A indústria extrativa mineral foi impulsionada por altos investimentos desde o início do século XX e o Brasil é o principal produtor mundial de nióbio (Nb) e tântalo (Ta), o segundo na produção de magnesita, o terceiro na extração de minério de ferro (Fe), bauxita, grafita e crisotila, tendo também destaque na produção de rochas ornamentais e revestimentos [1].

A atividade mineradora faz parte do PIB nacional e fornece insumos para diversos setores industriais. Historicamente, a mineração faz parte da biografia nacional e a ocupação territorial tem se amplificado em virtude da ampla variedade de recursos naturais existentes desde a década de 1970 [2].

Contudo, a extração de um mineral provoca vulnerabilidade socioambiental, a qual se diferencia de outras atividades antrópicas [3], devido à geração de resíduos que devem ser armazenados adequadamente para mitigar problemáticas socioambientais. Portanto, a questão ambiental é um importante desafio na área da mineração.

Nos últimos anos os resíduos provenientes de mineração aumentaram não apenas em quantidade, mas também em diversidade. A Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), traz em seu Capítulo II, Art. 3º, as definições para resíduos sólidos, que são:

Materiais, substâncias, objetos ou bens descartados resultantes de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (Brasil, 2010, p.11) [4].

Mundialmente, resíduos de mineração são utilizados na agricultura. A mineração de bauxita dá origem ao resíduo que é aplicado como condicionador de solo, no cultivo da cana-de-açúcar, para melhorar a disponibilidade de macronutrientes [5]. O resíduo da mineração de vermiculita, um mineral formado pela hidratação de minerais basálticos, tem sido aplicado como fertilizante alternativo ao potássio [6]. O fosfogesso, um rejeito resultante da fabricação de fertilizantes fosfatados, é usado na agricultura como condicionador de solo, devido à sua alta solubilidade, melhora a disponibilidade de nutrientes para a planta e reduz a erosão do solo [7-9].

Na agricultura, o processo de calagem – adição de calcário ou cal virgem ao solo – aumenta o desempenho de culturas em solos ácidos, em regiões tropicais e subtropicais, devido ao aumento do pH, tornando o fósforo mais disponível, além de apoiar o desenvolvimento microbiano e diminuir ou extinguir a fitotoxicidade de outros elementos, como alumínio e manganês. A calagem é vantajosa para aumentar a capacidade da absorção de água pela planta, bem como absorção de nutrientes [10,11]. Considerando o uso do carbonato resultante da mineração de nióbio na agricultura e com investigações adicionais, o objeto de estudo deste artigo é caracterizar a composição elementar desse carbonato visando sua aplicação como insumo agrícola.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostras

Duas amostras de carbonato de cálcio resultante do processo de extração do nióbio, “CAPH1” e “CAPH2”, foram coletadas em novembro de 2012, e em dezembro de 2016 ocorreu uma nova coleta de seis amostras, “CABURF”, “CA0612”, “CA1212”, “CA1412”, “CA2112” e “CA2312”. Todas as amostras foram coletadas e fornecidas pela indústria NORM, CMOC International Brasil, localizada em Catalão – GO.

2.2. INAA para determinação de alguns macros e micronutrientes

A análise por INAA é uma técnica simples para detectar quantidades traço em amostras de diversas matrizes, por causa da sua alta sensibilidade para níveis de baixas concentrações, como $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} , possuindo também alta seletividade e especificidade. É um método multielementar, não destrutivo, preciso e exato e não necessita de grandes quantidades de amostras. Foram determinadas as concentrações dos elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Yb e Zn presentes no carbonato. As amostras foram

pesadas, empacotadas em embalagens de polietileno juntamente com materiais de referência certificados. Em seguida, foram enviadas ao reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP e bombardeadas com nêutrons térmicos, sob um fluxo da ordem de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} por 8 horas. A atividade induzida, nas amostras e padrões, foi determinada por espectrometria gama utilizando-se um detector de Ge-Hiperpuro para medida da radiação gama.

2.3. Difração de Raio-X (DRX)

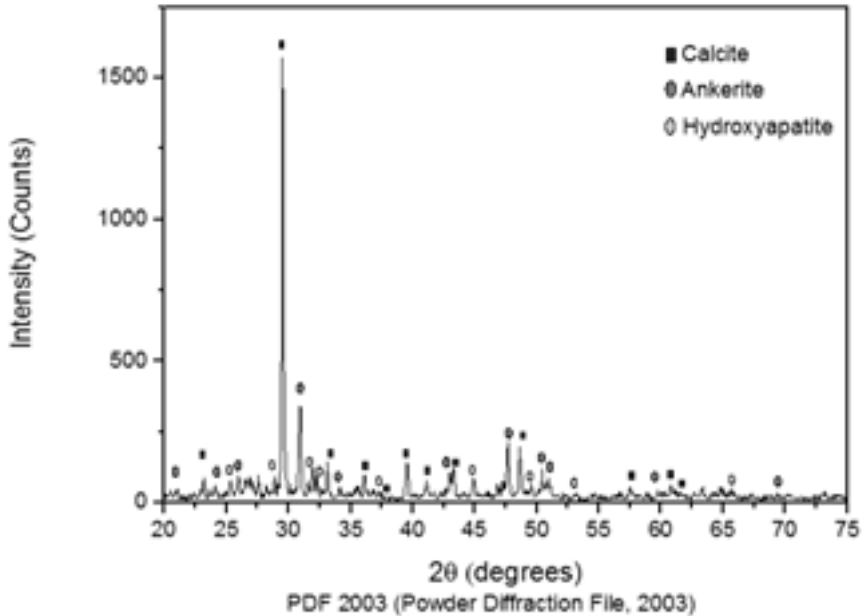
A difração de raio-X é uma técnica de aplicação direta para determinação e identificação de estruturas cristalinas presentes em amostras, em que um feixe de raios-X, que possui um comprimento de onda conhecido, incide sobre a amostra e é difratado pelo retículo dos átomos dos cristais presentes. O sinal do feixe difratado é recolhido por um detector que registra o ângulo (θ) entre o plano atômico e os feixes incidente e difratado [12].

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Difração de Raio-X (DRX)

No gráfico da Figura 1 está apresentado o difratograma obtido pela análise de difração de raio-X mostrando que os principais constituintes do carbonato são a calcita, a ankerita e a hidroxiapatita. O difratograma foi obtido da amostra “CAPH1” de carbonato de cálcio, a qual foi coletada em novembro de 2012. Nesta análise foi utilizado o método em pó e como resultado foi obtida uma representação gráfica do arranjo atômico no retículo cristalino [12].

Figura 1 – Difratograma de uma amostra de carbonato analisada neste estudo.



3.2. INAA

A INAA fornece resultados referentes aos elementos maiores e traço presentes na amostra. Para insumos agrícolas, estes elementos podem ser divididos em essenciais (micro e macronutrientes), não essenciais e tóxicos.

Entre os micronutrientes essenciais determinados nas amostras de carbonato, verificou-se que Co e Cr estão na mesma ordem de grandeza da média desses elementos encontrados na crosta continental superior (UCC, do inglês Upper Continental Crust) [13] enquanto o Zn foi determinado em concentrações variando de 10 a 18 vezes às da média da crosta.

As amostras de carbonato apresentaram alta concentração de bário, superior ao valor permitido para esse elemento, para a utilização de lodo de esgoto na agricultura, conforme estabelecido pela resolução N° 375 do CONAMA [14], cujo valor máximo é de 1300 mg kg⁻¹. O acúmulo de Ba no solo devido ao uso de corretivos agrícolas e o seu risco potencial ainda não foram bem determinados.

Outro grupo de elementos que não apresentam função essencial, mas que podem trazer benefícios para o crescimento das plantas são os elementos terras raras (ETR). Os elementos terras raras (ETR) podem ocorrer naturalmente em

diferentes minerais ou de forma antrópica devido a diferentes atividades como a mineração, atividades industriais ou resíduos de esgoto.

A presença de ETR no solo consegue melhorar a produção e a qualidade das plantações, sendo seus benefícios observados em diferentes estágios de crescimento de plantas, contudo, não são conhecidos os seus possíveis riscos à saúde [15]. A presença de ETR no solo pode ainda alterar a disponibilidade de alguns nutrientes para plantas (milho e feijão verde), por exemplo a absorção de Ca, Na, Zn e Mn que podem ser diminuídas em uma concentração acentuada de La e Ce [15].

4. CONCLUSÕES

A utilização do reator IEA-R1 é de suma importância para realizar análises, como a INAA, sem a necessidade de perda de amostras ou utilização de grandes quantidades. O emprego desta técnica permitiu avaliar o teor de elementos traço em amostras de carbonato resultantes da mineração de nióbio com vistas à sua aplicação como corretivo de solo para uso agrícola.

Verificou-se que este material possui quantidades de cobalto e cromo, que são elementos essenciais às plantas, em quantidades equivalentes à média encontrada na crosta continental superior. Apresenta altas concentrações de zinco, bário e ETR. No entanto estes valores ainda devem ser mais bem estudados no sentido de determinar se podem representar algum risco à saúde humana pelo consumo de alimentos plantados com o uso deste carbonato.

Tabela 1 – Resultados da INAA para os elementos presentes no carbonato de cálcio (Catalão – GO) comparados com os valores de UCC – Wedepohl (1995) [13]

Amostra	La	Ce		Nd		Sm		Eu		Tb	Yb	Lu					
		81	6345	225	2176	117	232	10	51			179	13.8	0.3	9.9	0.8	1.06
CAPLH1	4424	81	6345	225	2176	117	232	10	51	1.79	13.8	0.3	9.9	0.8	1.06	0.09	
CAPLH2	3982	70	5917	197	2102	75	189	8	45	1.48	13.8	0.9	13.5	1.2	0.91	0.06	
CABUFR	2314	44	3630	128	1514	114	144	6	35	1.19	13.1	0.4	4.5	0.4	0.83	0.06	
CA0612	4260	74	6398	213	2253	80	190	8	48	1.57	14.9	1.0	11.7	1.1	0.88	0.06	
CA1212	2616	50	4257	150	1616	124	165	7	39	1.35	13.6	0.5	8.8	0.7	0.89	0.06	
CA1412	3071	53	4586	156	1527	79	181	7	43	1.36	16.6	0.5	9.3	0.7	1.03	0.06	
CA1912	2548	44	4142	138	1565	55	145	6	36	1.19	11.9	0.8	11.0	1.1	0.98	0.06	
CA2112	2704	51	4445	157	1609	126	169	7	41	1.40	14.4	0.5	9.7	0.7	0.81	0.06	
CA2312	2503	47	4116	145	1450	111	155	7	38	1.30	13.0	0.4	8.3	0.6	0.76	0.04	
CA2712	3024	57	4687	165	1799	136	179	8	42	1.44	14.2	0.5	9.0	0.6	0.80	0.04	
Média	3145	57	4852	167	1761	102	175	7	42	1.41	13.9	0.6	10	0.8	1	0.1	
UCC (ppm)	32.3	65.7		25.9		4.7		0.95		0.50		1.5		0.27			

Amostra	As	Ba		Co		Cr	Hf	Rb	Sb	Sc	Ta	Zn					
		4	39356	6083	24.1								0.4	11.1	6	18	5
CAPLH1	34	4	39356	6083	24.1	0.5	107	6	18	5	2.0	0.7	21.5	0.1	ND	ND	
CAPLH2	ND		28009	3046	26.4	0.6	108	5	70	6	ND		21.8	0.2	1.6	0.2	
CABUFR	20	2	24694	1988	26.5	0.4	70	4	53	5	1.2	0.2	20.2	0.1	1.2	0.1	
CA0612	32	5	31591	3438	28.8	0.6	111	6	27	5	0.9	1.3	23.6	0.2	1.1	0.1	
CA1212	19	2	26707	2149	24.3	0.4	78	4	45	3	1.6	0.2	16.4	0.1	1.3	0.1	
CA1412	37	2	26933	1640	39.8	0.9	78	4	37	4	2.2	0.2	17.5	0.1	1.2	0.3	
CA1912	52	5	26151	2846	27.9	0.6	70	4	ND		2.5	0.5	14.3	0.1	1.8	0.3	
CA2112	29	2	25467	2049	33.9	0.5	77	4	27	4	1.8	0.3	15.4	0.1	1.7	0.1	
CA2312	27	2	28531	2296	29.4	0.5	74	4	47	5	2.6	0.3	19.4	0.1	1.4	0.1	
CA2712	8	5	29349	2361	25.7	0.5	93	5	32	5	0.6	0.3	19.9	0.1	1.0	0.1	
média	29	3	28679	2790	29	1	87	5	39	5	2	0.2	19	0.1	1	0.2	
UCC (ppm)	1.7	584		24		126		78		300 ppb		16		1.1		203	

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CRPq) pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

1. ARAÚJO, E. R.; OLIVIERI, R. D.; FERNANDES, F. R. C. Atividade mineradora gera riqueza e impactos negativos nas comunidades e no meio ambiente. *In: Recursos minerais e sociedade: impactos humanos – socioambientais – econômicos*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.
2. FERNANDES, P. A.; PESSÔA, V. L. S. O cerrado e suas atividades impactantes: uma leitura sobre o garimpo, a mineração e a agricultura mecanizada. *Observatorium: Revista Eletrônica de Geografia*, Uberlândia, v. 3, n. 7, p. 19-37, 2011.
3. BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM). Relatório Técnico 82: Análise e avaliação da sustentabilidade na indústria mineral. 173 p. 2009. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/450079/P56_RT82_Sustentabilidade.pdf/1f2e51d4-22fb-557f-f2ae-aaec075650d8?version=1.0
4. BRASIL. Casa Civil. Poder Legislativo. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 3 ago. 2010.
5. NOBILE, F. O. *et al.* Quantificação de macronutrientes no solo e em folhas de cana-de-açúcar em função de doses de resíduo da mineração de bauxita. *Engenharia Agrícola*, v. 30, n. 1, p. 168-178, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-69162010000100018>.
6. FRANÇA, S.C.A. *et al.* Estudo da aplicação de resíduos de vermiculita como fertilizante alternativo de potássio. *In: II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE*, 17-20 nov. 2010, Campina Grande. *Anais* [...], Campina Grande (PB): CETEM/UFPE, 2010. p. 125-131.
7. MAZZILLI, C. H. S. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. *Ambiente Construído*, v. 1, n. 2, p. 17-22, 1997.
8. BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Resolução nº 179, de 27 de novembro de 2014. Dispõe sobre o nível de dispensa para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria

cimenteira. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 10 dez. 2014. Disponível em: <http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm488.pdf>.

9. ABRIL, J.-M.; GARCÍA-TENORIO, R.; MANJÓN, G. Extensive radioactive characterization of a phosphogypsum stack in SW Spain: 226 Ra, 238 U, 210 Po concentrations and 222 Rn exhalation rate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2-3, p. 790-797, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.078

10. ALBUQUERQUE, J. A.; BAYER, C.; ERNANI, P. R.; FONTANA, E. C. Propriedades físicas e eletroquímicas de um Latossolo Bruno afetadas pela calagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 24, n. 2, 2000. DOI: 10.1590/S0100-06832000000200006.

11. MORELLI, M.; FERREIRA, E. B. Efeito do carbonato de cálcio e do fosfato diamônico em propriedades eletroquímicas e físicas de um Latossolo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 11, n. 1-6, 1987.

12. TORRECILHA, J. K. *Extração sequencial aplicada à lama negra de Peruíbe*. 2014. 141 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/D.85.2014.tde-18122014-112107.

13. WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.

14. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 30 ago. 2006.

15. OLIVEIRA, J. S. B. *et al.* Uso de elementos Terras Raras na agricultura. *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 13, n. 3, p. 171-185.

MONITORAMENTO DE ELEMENTOS TRAÇO USANDO FÍGADOS DA GARÇA-BRANCA-GRANDE (*ARDEA ALBA*) NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, SÃO PAULO, BRASIL

Rita de Cássia A. Silva¹, Mitiko Saiki¹, Edson Gonçalves Moreira¹, Paulo Tadeu M. S. Oliveira², Carolina Yume S. Theophilo¹, Thaís Caroline Sanches³, Amanda Aparecida Coimbra³ e Ticiania Zwarg D. Bianchi³

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

rcsilva@ipen.br

²Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (USP)

Av. Trabalhador São Carlense, 400

13566-590 São Carlos – SP

³Divisão da Fauna Silvestre – Coordenação de Gestão e Parques e Biodiversidade Municipal-
Secretaria do Verde e do Meio Ambiente (SVMA)

Av. Fortunata Tadiello Natucci, 1000

05181-070 São Paulo – SP

RESUMO

O uso de bioindicadores no monitoramento da contaminação por elementos traço providencia evidências diretas da biodisponibilidade e do acúmulo de elementos tóxicos no ambiente e dispõe de recursos para avaliação ecológica que pode promover a conservação de espécies de aves. O fígado da garça-branca-grande (*Ardea alba*) pode ser considerado um bioindicador adequado para a avaliação da contaminação ambiental na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) porque a espécie é considerada residente na região e apresenta grande capacidade de bioacumulação de contaminantes, em virtude de ocupar o topo das cadeias alimentares aquáticas. O presente estudo vem sendo desenvolvido por meio de doações de animais adultos mortos pela Divisão de Fauna Silvestre da Prefeitura de São Paulo. O método da Análise de Ativação Neutrônica (AAN) possibilitou a determinação de treze elementos traço (Br, Cl, Co, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Se e Zn). Para tanto, foram realizadas irradiações sob diferentes fluxos de nêutrons térmicos e por diferentes períodos de tempo no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Os elementos tóxicos Cd e Hg foram determinados pelo Método de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Os resultados obtidos indicaram concentrações médias elevadas de Cu, Hg, Fe e Zn e alguns espécimes apresentaram teores tóxicos destes elementos. A análise temporal no período de 2006 a 2013 também mostrou que os elementos Cu, Fe, Mn e Zn tiveram um leve aumento nos últimos anos. Em relação às diferenças entre os sexos das garças, as fêmeas apresentaram menores níveis de Br, Co, Cs, Rb, Se e Zn. Estes resultados confirmam que o monitoramento com fígados da garça-branca-grande é uma excelente ferramenta para o controle da contaminação por elementos traço na RMSP além de fornecer dados ecotoxicológicos que podem contribuir para a conservação da avifauna local.

1. INTRODUÇÃO

A produção e o lançamento no ambiente de elementos traço são uma das grandes ameaças para a saúde do ecossistema [1]. Elementos traço podem bioacumular e biomagnificar na biosfera, acarretando efeitos deletérios em espécies que ocupam altos níveis tróficos, incluindo os seres humanos [2].

A grande vantagem do uso de bioindicadores no monitoramento da contaminação por elementos traço é que estes providenciam evidências diretas da biodisponibilidade e do acúmulo de elementos tóxicos no ambiente, o que não é possível apenas pela análise de componentes abióticos [2].

Garças e egretas são consideradas bioindicadores adequados para o monitoramento da contaminação ambiental, uma vez que elas ocupam o topo da cadeia alimentar, e tendem a acumular altas concentrações de elementos tóxicos nos seus tecidos. Adicionalmente, a utilização de aves como bioindicadores dispõe de recursos para avaliação ecológica que pode promover a conservação de espécies de aves [3].

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) o lançamento de efluentes industriais libera metais tóxicos e ocorre a deposição de Cu, Fe e Mn por meio de outras fontes antrópicas. Os sedimentos apresentam concentrações elevadas de Ni, Zn, Cd, Pb e Cr [4]. Estas condições alarmantes incentivaram os primeiros estudos sobre o uso do fígado da garça-branca-grande (*Ardea alba*) como bioindicador da contaminação por elementos traço na região.

Após extensivas pesquisas, conclui-se que devido está espécie ser considerada residente, estar no topo das cadeias alimentares dos ambientes aquáticos da região e o fígado apresentar altos níveis de elementos traço, este órgão pode ser considerado um bioindicador valioso no monitoramento de elementos traço na RMSP [5]. Além de, fornecer informações úteis para a conservação da espécie, visto que tem fornecido informações ecotoxicológicas de grande relevância por meios de avaliações de potenciais efeitos relacionados aos níveis de contaminantes e possíveis relações entre parâmetros biológicos (sexo e massa) e a contaminação.

2. A IMPORTÂNCIA DO REATOR NUCLEAR IEA-R1 NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NO FÍGADO DA GARÇA-BRANCA-GRANDE

O uso do reator nuclear IEA-R1 possibilitou a aplicação do método da Análise por Ativação Neutrônica (AAN) na determinação de elementos traço nas amostras de fígados, que se mostrou bastante adequado devido ao seu caráter multielementar, que possibilitou a determinação de vários elementos traço, adicionalmente os valores de limites de detecção obtidos indicaram a alta sensibilidade do método o que permitiu a quantificação dos elementos traço Br, Cl, Co, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Se e Zn [6].

Irradiações longas foram realizadas por 16 h sob um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $2-4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ do reator nuclear IEA-R1 para determinação de elementos com meia-vida superior a 14,96 h (Br, Co, Cs, Fe, Na, Rb, Se e Zn). Três séries de medições foram realizadas após 7, 15 e 20-25 dias de tempos de decaimento e usando tempos de contagem variando de 36000 a 50000 s. Irradiações curtas foram usadas para meias-vidas menores que 12,4 h (Cl, Cu,

K, Mg e Mn), e o tempo de irradiação foi de 15 s e 20 s para o Cl sob um fluxo térmico de nêutrons de $6,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Neste caso, duas séries de medições foram realizadas para tempos de decaimento de 5 e 90 min e tempos de contagem variando de 300 a 3600 s.

Em relação aos elementos tóxicos, o mercúrio foi determinado por CV AAS, utilizando-se o espectrômetro Perkin Elmer FIMS (Flow Injection Mercury System) que faz a determinação por injeção em fluxo, enquanto o cádmio foi determinado por ET AAS utilizando-se o espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 800.

3. AMOSTRAGEM E RESULTADOS DO USO DE FÍGADOS DA GARÇA-BRANCA-GRANDE NO MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS TRAÇO NA RMSP

Os fígados de ardeídeos são amplamente utilizados no monitoramento da contaminação ambiental principalmente por apresentar alto potencial de concentração de elementos tóxicos [5,7-9]. No entanto, a grande desvantagem é que a amostragem é esporádica e muitas vezes a quantidade de fígados obtida não é estatisticamente significativa [5].

Neste estudo, esse obstáculo vem sendo superado com a utilização de fígados de espécimes doentes ou machucados encontrados na região por populares e levados à Divisão Técnica de Medicina Veterinária e Manejo da Fauna Silvestre da Prefeitura do Município de São Paulo. Apesar de tratados, esses espécimes não resistiram e vieram a óbito ou os mesmos sofreram eutanásia pela impossibilidade de tratamento e cura.

O presente projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa, C.E.P do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN sob o n°. 30/CEPA-IPEN/SP. Também para a obtenção das amostras para o projeto foi aprovada a licença pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA), sob n° 62453/2018.

O monitoramento com fígados da garça-branca-grande indicou contaminação local por Co, Cs, Fe, Mn e Zn [5] e ao longo do tempo (2006-2013) foram observadas grandes variações nos níveis anuais para Br, Cd, Cs, Cu, Fe, Hg e Mn, que podem estar ligadas a fatores biológicos como reprodução, muda e gênero [10]. No entanto, as diferenças anuais na diversidade e densidade de itens alimentares podem contribuir primeiramente para a variação anual na exposição [11].

Ao final do período, observou-se um leve aumento nos teores de Br, Cu, Fe, Mn e Zn, que podem estar relacionados à deposição ambiental que ocasiona a exposição da garça-branca-grande e suas presas a estes elementos na região [5,12,13].

O Cd apresentou queda nos últimos dois anos, mas esse resultado ainda não pode ser explicado. O fato é que a grande variação entre os anos nas concentrações demonstrou a importância de longos períodos de monitoramento (10-20 anos) para discernir as tendências claras dos contaminantes [11,14].

Alguns espécimes apresentaram teores tóxicos de Cu, Fe, Hg e Zn para ardeídeos ou outras aves silvestres que podem provocar efeitos adversos. Concentrações para Br, Co, Cs, Rb, Se e Zn apresentaram diferenças significativas entre machos e fêmeas. As fêmeas tinham concentrações menores que os machos.

As causas das diferenças nas concentrações entre os sexos são complicadas de estabelecer devido à sua natureza multifatorial. Diferenças metabólicas, dieta longevidade, vias de desintoxicação entre outros fatores podem estar envolvidos [15]. Mas de qualquer forma, a possibilidade da transferência materna de Se para os ovos representa uma importante questão ecotoxicológica devido à preocupação com a teratogênese [16].

Não foram observadas correlações entre as massas corporais e os níveis dos elementos. Mas, como esta é a primeira análise dessa natureza, novos estudos sobre os efeitos da contaminação sobre a saúde das aves são encorajados.

Os resultados obtidos até o momento demonstraram a importância da continuidade do monitoramento de elementos traço na RMSP ao longo do tempo com fígados da garça-branca-grande. No entanto, é importante considerar que, as concentrações de elementos traço e os limiares de toxicidade variam entre diferentes espécies e diferentes tecidos [17,18]. Portanto, ocorre a necessidade de incluir novos tecidos de aves para avaliação dos níveis de outros elemento como As, Cr, Ni e Pb, que não foram determinados nas amostras de fígados. Nesta questão, é importante observar que a possibilidade do uso do Reator Nuclear IEA-R1 para a aplicação do método da Análise por Ativação Neutrônica (AAN) será de grande valia.

4. RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos indicam a importância da continuidade do monitoramento de elementos-traço em fígados da garça-branca-grande. No entanto, é necessário a inclusão de análises de outros tecidos de aves para verificar a importância elementos traço não determinados no fígado, como o Pb e As, que são tóxicos.

Estes novos estudos devem também estar atrelados à avaliação dos efeitos dos contaminantes para a saúde e reprodução das aves, visando contribuir para a conservação da avifauna local.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Divisão Técnica de Medicina Veterinária e Manejo da Vida Selvagem (DEPAVE-3) pelo fornecimento de amostras, à Fundação de Pesquisa de São Paulo (Fapesp) e ao Conselho Nacional Brasileiro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. KIM, J.; OH, J. M. Assessment of trace element concentrations in birds of prey in Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 71, p. 26-34, 2016.
2. CUI, J.; WU, B.; HALBROOK, R. S. *et al.* Age-dependent accumulation of heavy metals in liver, kidney and lung tissues of homing pigeons in Beijing, China. *Ecotoxicology*, v. 22, p. 1490-1497, 2013.
3. EGWUMAH, F. A.; EGWUMAH, P. O.; EDET, D. I. Paramount roles of wild birds as bioindicators of contamination. *International Journal of Avian & Wildlife Biology*, v. 2, n. 1, 2017, p. 194-200. Disponível em: <https://medcraveonline.com/IJAWB/IJAWB-02-00041.php>. DOI: 10.15406/ijawb.2017.02.00041.
4. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo: 2016*. São Paulo: Cetesb, 2017. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasInteriores_2016_correção02-11.pdf. (Série Relatórios).
5. SILVA, R. C. A.; SAIKI, M.; MOREIRA, E. G. *et al.* The great egret (*Ardea alba*) as a bioindicator of trace element contamination in the São Paulo Metropolitan Region, Brazil. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 315, p. 447-458, 2018.
6. SILVA, R. C. A. *Estudo da espécie garça-branca-grande Ardea alba (Linnaeus, 1758), para uso como bioindicadora da contaminação ambiental, na Região Metropolitana de São Paulo*. 2013. 120 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear –Alpicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/T.85.2013.tde-

14102013-135313. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-14102013-135313/publico/2013SilvaEstudo.pdf>.

7. HORAI, S.; WATANABE, I.; TAKADA, H. *et al.* Trace element accumulations in 13 avian species collected from the Kanto area, Japan. *Science of the Total Environment*, v. 373, p. 512-525, 2007.

8. KITOWSKI, I.; WIACEK, D.; SUJA, A. *et al.* Factors affecting trace element accumulation in livers of avian species from East Poland. *Turkish Journal of Zoology*, v. 41, p. 901-913, 2017.

9. YASMEEN, R.; MUHAMMAD, H. A.; BOKHARI, S. S. *et al.* Assessment of heavy metals in different organs of cattle egrets (*Bubulcus ibis*) from a rural and urban environment in Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 13095-13102, 2019.

10. SILVA, R. C. A.; SAIKI, M.; MOREIRA, E. G. *et al.* Trace elements in livers of great egret (*Ardea alba*) from the São Paulo Metropolitan Region: a preliminary assessment of temporal trends. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; 12th MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS; 19th MEETING ON REACTOR PHYSICS AND THERMAL HYDRAULICS; MEETING ON NUCLEAR INDUSTRY, 4-9 out. 2015, São Paulo-SP. *Proceedings* [...], 2015. Sigla do evento: INAC.

11. BERGLUND, A. M. M.; RAINIO, M. J.; EEVA, T. Temporal trends in metal pollution: using bird excrement as indicator. *PloS/ONE*, v. 10, p. 1-13, 2015.

12. SHAHBAZ, M.; HASHMI, M. Z.; MALIK, R. N. *et al.* Relationship between heavy metals concentrations in egret species, their environment and food chain differences from two Headworks of Pakistan. *Chemosphere*, v. 93, p. 274-282, 2013.

13. MISZTAL-SZKUDLINSKA, M.; KALISINSKA, E.; SZEFER, P. *et al.* Mercury concentration and the absolute and relative sizes of the internal organs in cormorants *Phalacrocorax carbo* (L. 1758) from the breeding colony by the Vistula Lagoon (Poland). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 154, p. 118-126, 2018.

14. RIGET, F.; DIETZ, R.; VORKAMP, K. *et al.* Levels and spatial and temporal trends of contaminants in Greenland biota: an updated review. *Science of the Total Environment*, v. 331, p. 29-52, 2004.

15. INNAMORATO-COSTAS, F.; MUÑOZ-GIL, J.; MARÍN-ESPINOZA, G. Heavy metal contents (Cr, Cu, Zn, Pb and Cd) in blood and feathers of Japanese

quail (*Coturnix coturnix japonica*) in relation with its weight and sex. *The Biologist (Lima)*, v. 16, p. 323-324, 2018.

16. PILARCZYK, B.; TOMZA-MARCINIAK, A.; PILARCZYK, R.; MARCINIAK, A.; BAŁKOWSKA, M.; NOWAKOWSKA, E. Selenium, Se. In: KALISIŃSKA, E. (ed.). *Mammals and birds as bioindicators of trace element contaminations in terrestrial environments*. Springer, Champ, 2019. p. 301-362. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-00121-6_10.

17. PANDA, B. P.; PRADHAN, A.; PARIDA, S. P. *et al.* Assessment of heavy metal contamination and its effect on colonial westland birds: a review. *Indian Journal Environmental Protection*, v. 39, p. 415-424, 2019.

18. ASHBAUGH, H. M.; CONWAY, W. C.; HAUKOS, D. A. *et al.* Evidence for exposure to selenium by breeding interior snowy plovers (*Charadrius nivosus*) in saline systems of the Southern Great Plains. *Ecotoxicology*, v. 27, p. 703-718, 2018.

**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO
NEUTRÔNICA APLICADA A CIÊNCIAS
DA TERRA**

ESTUDO DE INTERFACE ENTRE ENERGIA NUCLEAR E ARQUEOLOGIA NO CRPQ IPEN-CNEN/SP

Casimiro S. Munita¹, Angislaine F. Costa², Joanna F. Barros¹, André L. Nogueira¹, Patricia R. Carvalho¹, Priscilla R. Carvalho¹, Matson S. Santana¹, Nicolás Batalla³, Rogerio B. Ribeiro¹

¹Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP

²Museu Nacional de Rio de Janeiro, UFRJ
Quinta da Boa Vista, s/n
20940-040 Rio de Janeiro– RJ
angislainefc@gmail.com

³Museu de Arqueologia e Etnologia – MAE/USP
Av. Prof. Almeida Prado, 1466
05508-900 São Paulo – SP

RESUMO

O Grupo de Estudos Arqueométricos do CRPq, formado por estudantes de Mestrado e Doutorado, utiliza-se da análise por ativação com nêutrons instrumental, INAA, para desenvolver projetos, em colaboração, com arqueólogos de vários estados (São Paulo, Pará, Sergipe, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, entre outros)

em cerâmicas arqueológicas. Os estudos visam três objetivos principais: 1) explorar e detectar diferenças na composição química entre sítios arqueológicos de uma mesma região geológica; 2) avaliar a composição química da matéria-prima usada na fabricação dos objetos; e 3) buscar explicação e identificar os fatores comportamentais que influem na variabilidade da composição química. Além da INAA, o Grupo trabalha com laboratórios, de outras instituições (Unifesp, IF-USP), de difração de raios-X (DRX), termoluminescência (TL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), entre outras técnicas analíticas. Os resultados das análises são interpretados por meio de análise de agrupamento, análise discriminante, análise de componentes principais, densidade de kernel, análise Procrustes, redes neurais, para citar apenas alguns dos métodos estatísticos usados. Os estudos poderão fornecer informação sobre centros de produção, redes de comunicação, processos tecnológicos, fontes de matéria-prima, padrões pré-históricos de mobilidade, entre outros, das comunidades, os que darão fundamento para responder questões, como: “quando”, “por quê” e “onde”.

1. INTRODUÇÃO

A interface entre arqueologia e estudos físico-químicos, tem recebido múltiplos nomes ao longo da história da ciência, e isso tem dependido, em grande medida, da formação acadêmica do autor que desenvolve o estudo (arqueólogos, físicos, químicos, geólogos, pedólogos etc.). Os termos mais gerais são aqueles dados pelas ciências que oferecem as ferramentas técnicas, como é o caso da geoquímica e da química analítica [1-3].

Uma das propostas iniciais para integração da arqueologia com os campos da física e da química, foi o termo “arqueometria” (*archaeometry*), utilizado desde pelo menos 1958 com a publicação em inglês do periódico especializado homônimo [4]. O termo começou a ficar popular a partir da década de 1960, com o primeiro simpósio celebrado em Londres, e envolveu uma rápida profissionalização de especialistas. Hoje em dia, o uso da expressão arqueometria (junto com “ciências arqueológicas”) está ligado à incorporação na pesquisa de métodos e ferramentas, advindas das ciências naturais e exatas, e, junto a seus correspondentes campos, para análise dos materiais [5]. A definição mais abrangente de arqueometria é a do uso da ciência dos materiais na ciência da conservação (dos objetos de valor arqueológico e histórico, das obras de arte etc.) e na arqueologia [4].

Arqueometria é o termo mais difundido, mas não é o único. Mais recentemente foi introduzido o termo “microarqueologia”, por parte do químico Weiner [5]. Para o autor, a microarqueologia é simplesmente o estudo do registro arqueológico

microscópico, composto tanto pelos materiais com os que os artefatos macroscópicos estão feitos quanto pela matriz sedimentar onde eles estão enterrados [5]. Trata-se de um registro microscópico, somente acessível, por métodos e instrumentos específicos, desenvolvidos na interface dos problemas arqueológicos com a física, a química, a biociência, a geociência, a matemática, entre outros.

O Grupo de Estudos Arqueométricos do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq), IPEN – CNEN/SP, fundado na década dos anos 1990, estuda esse registro não visível ao olho nu na pesquisa arqueológica corrente, fundamentalmente por meio da análise por ativação com nêutrons instrumental, INAA [6], mas também por outras técnicas analíticas, com o intuito de contribuir a desvendar problemas de cunho arqueológico. O Grupo sempre esteve formado por estudantes de mestrado, doutorado e post-doutorado, provenientes de diferentes formações acadêmicas de graduação e pós-graduação. Têm desenvolvido, ao longo dos anos, diversas colaborações com arqueólogos e outros profissionais que trabalham com material arqueológico, tanto no âmbito nacional, em diferentes estados (São Paulo, Pará, Sergipe, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, entre outros), quanto no âmbito internacional (por exemplo, Peru, Palestina).

O Grupo trabalha em três grandes temáticas:

1. Estudo da formação de sítios arqueológicos. Procura-se entender a relação entre os diferentes depósitos sedimentares que fazem parte de um ou de vários sítios arqueológicos. A aplicação de técnicas como o INAA tem por objetivo a procura de diferenças elementares majoritárias, minoritárias e de traços entre os depósitos que apenas contém materiais naturais e os depósitos que contém, além da composição natural (por exemplo, areia, argila), materiais que são resultado de atividades humanas, como cinzas de fogueira e ossos de animais consumidos. Com esse intuito é realizada uma exploração inicial de grupos composicionais, num conjunto de amostras de sedimento, que possam dar indícios de um aporte antropogênico, podendo ser aprimorada com outras análises elementares, mineralógicas e outras, segundo os objetivos do estudo. A pergunta geral a responder seria: é possível distinguir quimicamente o aporte das comunidades do passado na formação do sítio arqueológico que hoje vemos?
2. Caracterização da matéria-prima de artefatos arqueológicos. Procura-se compreender as características químicas da cerâmica, a partir do estudo da composição da pasta de diferentes fragmentos provenientes de um ou de vários sítios arqueológicos. Neste caso, visa-se a estabelecer diferenças elementares majoritárias, minoritárias e de traços mediante INAA, que

possam discriminar pastas cerâmicas, e cujas diferenças possam ser esclarecidas devido ao uso de diferentes fontes de argila, por uma mesma comunidade, ao estabelecimento de redes de troca entre comunidades de sítios distintos, à possibilidade de contato com comunidades de outra filiação cultural etc. Os resultados, complementados com análises mineralógicas e de temperatura de queima, podem informar sobre a tecnologia utilizada na elaboração da cerâmica. A pergunta geral a responder é: existem diferentes fontes ou origens culturais na cerâmica do(s) sítio(s) arqueológico(s)?

3. O comportamento por trás dos resultados. Em última instância, o Grupo procura fornecer subsídios, tanto no tema 1 quanto no tema 2, para a compreensão de diferentes aspectos da vida das comunidades do passado, por exemplo, contribuição à formação do sítio [7], provisionamento de matérias-primas, redes de troca e mobilidade [8], dando fundamento para responder questões mais abrangentes, como “quando”, “por quê” e “onde”. O Grupo trabalha hoje com sedimento de abrigos sob rocha ocupados por grupos indígenas do Sudeste do Brasil; com material cerâmico de comunidades indígenas da Amazônia brasileira; e, também, com material cerâmico de comunidades da Idade de Bronze na Palestina.

2. PROCEDIMENTO ANALÍTICO, INAA

A análise por ativação com nêutrons se baseia no bombardeamento com nêutrons dos elementos presentes numa amostra para produzir isótopos radioativos artificiais os que são identificados e quantificados [9,10]. A versão instrumental da análise, INAA, não requer a dissolução da amostra com reagentes químicos. A fonte de nêutrons usada pelo grupo é o reator nuclear de pesquisas IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, onde os nêutrons são produzidos como resultado da fissão induzida por nêutrons no urânio ^{235}U .

A interação do nêutron incidente com o núcleo alvo do átomo, mediante uma colisão inelástica ou captura (entre outros), produz um núcleo composto em estado altamente energético, que volta para condições estáveis de forma imediata. O radioisótopo resultante emite partículas ou raios gama atrasados (*delayed gamma rays*) característicos de cada elemento num processo espontâneo e estatístico de transformação de átomos, conhecido como decaimento radioativo e governado pela meia-vida do radioisótopo [10]. A meia-vida é o período necessário para o decaimento da metade do número de átomos radioativos iniciais, que pode ir desde

minutos até muitos anos, no caso dos elementos determinados em amostras de sedimento e de cerâmica.

No caso do sedimento, amostras com massa aproximada de 1g são, inicialmente, maceradas com almofarizes e pistilos de ágata. Depois de utilizados, os almofarizes e pistilos, são lavados com detergente, enxaguados com água deionizada e, finalmente, lavados com uma solução de água Milli-Q® com aproximadamente 10 ml de ácido nítrico a 20 % purificado por destilação. As amostras são peneiradas em peneiras de polímero com abertura de 100 *mesh*, para obtenção de um pó de granulometria fina [7].

No caso da cerâmica, a preparação inicial da amostra consiste na lavagem com água Milli-Q®, na remoção da superfície externa com uma escova de cerdas finas e, na secagem ao ar. Depois, a superfície externa da cerâmica é eliminada com lima rotativa de carbetto de tungstênio, adaptada a uma furadeira com velocidade variável. Cerca de 500 mg de amostra, na forma de pó são obtidos mediante a realização de pequenos orifícios na parte interna do fragmento, evitando-se que a broca atravesse suas paredes [1,11].

O pó obtido em cada caso é levado à estufa numa temperatura de 105°C por 24 horas para secagem. A preparação do pó para a irradiação é da ordem de 100 a 150 mg, os que são pesados em invólucros de polietileno, colocados em folhas de celofane, selados com seladora manual e envoltos em folhas de papel alumínio. Uma série de seis a oito amostras preparadas, juntamente com, aproximadamente, 100-150 mg do material de referência *Standard Reference Material – NIST-SRM 1633b – Constituent Elements in Coal Fly Ash* e do candidato a material certificado RM-ISE-2015-1- *International Soil-Analytical Exchange* do Department of Environmental Sciences, Wageningen University, Netherlands analisado por 41 laboratórios de NAA, são empilhadas, envoltas numa folha de alumínio, colocadas num invólucro cilíndrico de alumínio (“coelho”) e irradiadas com nêutrons térmicos, por oito horas, no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP sob um fluxo de nêutrons da ordem de $1,33 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$.

As amostras são medidas duas vezes, a primeira após seis a sete dias de decaimento, para determinar As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, U e Yb e, após 25-30 dias, para determinar Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn [7, 11].

2.1. Interpretação estatística dos resultados

O Grupo estuda os resultados por meio de diversos métodos estatísticos, como análise de agrupamento, análise discriminante, análise de componentes principais, redes neurais, análise de Procrustes, entre outros. Por meio desses

métodos, a equipe procura que os resultados apresentem dados de significância para a discriminação de grupos composicionais, tanto no estudo de processos de formação de sítios arqueológicos, quanto no estudo de matéria-prima da cerâmica.

Uma inspeção inicial dos resultados é o estudo dos *outliers* ou valores anômalos devidos à não homogeneidade da amostra, contaminação, erros na medida etc. Este estudo é realizado mediante diferentes testes (por exemplo, distância de Mahalanobis). A seguir, é realizada uma análise de conglomerados (*cluster analysis*), com o propósito de classificar num dendrograma as amostras dentro dos grupos e entre grupos, e de estabelecer a distância entre elas para formar diferentes grupos.

Posteriormente, a análise discriminante é realizada para explorar as diferenças encontradas mediante a combinação linear das variáveis independentes que possam discriminar melhor os grupos. O Grupo tem utilizado também as redes neurais artificiais [2] os quais permitem visualizar dados em estruturas bi ou tri dimensionais, mediante construção de mapas de nós (ou neurônios) com um vetor peso de igual dimensionalidade que os dados, para estabelecer correlação entre os vetores peso representativos de cada neurônio.

Depois disto se procede a uma seleção de variáveis (elementos), necessária quando se trabalha com um conjunto grande de dados, pois a adição de variáveis, não informativas, a respeito da estrutura dos dados pode obscurecer a percepção dos padrões de interesse. O Grupo utiliza a análise de Procrustes, para selecionar um subconjunto de variáveis que retenha a maior parte da estrutura multivariada dos dados e eliminar variáveis com discrepância acima de um valor crítico específico [12].

3. COLABORAÇÕES. DATAÇÃO, MINERALOGIA E DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE QUEIMA

O Grupo utiliza os métodos de termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE), em colaboração com pesquisadores da Universidade Federal de São Paulo (Unifesp), e do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP), com o objetivo de determinar a idade absoluta das amostras de cerâmica e do sedimento. O princípio analítico, das duas técnicas, reside nos defeitos acumulados nos grãos de quartzo pelas radiações ionizantes do ambiente deposicional, onde eles sofrem transferência de elétrons entre níveis e deixam lacunas que permanecem na nova posição, por milhares de anos. Os grãos são

aquecidos TL ou impactados com luz contínua (LOE), para que estimulem a recombinação de elétrons e lacunas e assim medir a luz emitida no processo [13,14].

A preparação das amostras, realizada numa sala com lâmpada vermelha, envolve lixar a camada superficial das cerâmicas para remover impurezas e eliminar a fração da amostra que esteve exposta à luz branca. A seguir, o fragmento é macerado em um almofariz e o pó peneirado para obter uma granulometria de 80 *mesh*. O pó é colocado em um béquer de teflon, com 15 mL de H₂O₂ 30 % v/v, permanecendo em repouso por três horas, para eliminar toda a matéria orgânica presente na amostra. Posteriormente, lava-se com água Milli-Q® a fim de retirar todo o peróxido de hidrogênio por decantação. Os carbonetos são eliminados com a adição de 15 ml de HF e há repouso por 45 minutos; depois de enxague com água Milli-Q®, 15 ml de HCl são adicionados num repouso de uma hora para remoção de fluoretos. Por fim, após um último enxague, a amostra é secada em estufa a 104°C durante trinta minutos e o material de caráter magnético é removido com ímã de Nd. A amostra é irradiada com uma fonte de ⁶⁰Co [14].

Também, em colaboração com pesquisadores da Unifesp, o Grupo realiza difração de raios-X (DRX). A DRX consiste na determinação das fases cristalinas dos minerais presentes na amostra, mediante o uso de uma fonte incidente de raios-X, que ao impactarem com os elétrons dos átomos, sofrem um espalhamento coerente e permitem determinar a distância entre os planos ao interior do retículo cristalino. O objetivo do uso da técnica é determinar a composição mineralógica das amostras (de sedimento e de cerâmica) para encontrar a presença ou não dos minerais que as possam diferenciar.

Para a DRX, o pó obtido na preparação do INAA é transferido com uma espátula de polietileno para o centro de um porta-amostra de quartzo de dimensões 20 x 20 x 0,5 mm, sendo removido o excesso de material. O porta-amostra é depois inserido no goniômetro do difratômetro de raios-X.

Por fim, o Grupo realiza a determinação da temperatura de queima da cerâmica, um importante aspecto da tecnologia envolvida na fabricação desse material, e que pode ajudar a desvendar diferentes práticas culturais [15]. Utiliza-se o método de ressonância paramagnética eletrônica, EPR, também conhecida como ressonância de spin eletrônico, ESR. A técnica de EPR se baseia num princípio analítico, que envolve a medida da absorção de radiação de micro-ondas, por espécies paramagnéticas, àqueles materiais com elétrons desemparelhados. Em termos gerais, o método mede a energia que se precisa para alinhar spins (movimentos dos elétrons) sob a influência de um campo magnético externo. No caso da cerâmica, mede-se a alteração do Fe⁺³, submetido a diferentes temperaturas.

Após macerados os fragmentos e peneirados numa granulometria de 200 *mesh*, são separadas 10 alíquotas para cada amostra, e transferidas para cadinhos de porcelana, para queima em mufla a partir de 400°C, em incrementos de 50 a 950°C, por trinta minutos. Nove alíquotas são queimadas em mufla e uma é mantida ao “natural” (não queimada) para cada amostra. O intervalo escolhido, baseia-se no fato de a maioria das cerâmicas arqueológicas apresentarem temperatura de queima entre 450°C e 900°C [15].

4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta as principais técnicas analíticas e os métodos estatísticos para a interpretação dos resultados, os quais o Grupo de Estudos Arqueométricos do IPEN- CNEN/SP vem realizando. Para alcançar esses objetivos, o Grupo tem trabalhado em colaboração com grupos de pesquisas de diferentes instituições.

REFERÊNCIAS

1. HAZENFRATZ-MARKS, R. *Nêutrons, radiação e arqueologia: estudo de caso multianalítico de cerâmicas da tradição Borda Incisa na Amazônia Central*. 2014. 453 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/T.85.2014.tde-02072014-140014.
2. HAZENFRATZ-MARKS, R.; MUNITA, C. S.; NEVES, E. G. Neural networks (SOM) applied to INAA data of chemical elements in archaeological ceramics from Central Amazon. *Science & Technology of Archaeological Research*, v. 3, n. 2, p. 334-340, 2018.
3. SILVA, R. P. *et al.* Firing temperature determination and thermoluminescence dating of brick with cuneiform characters found in the ruins of Ancient Babylon. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, v. 28, p. 55-69, 2017.
4. ARTIOLI, G. *Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. New York: Oxford University Press, 2010. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199548262.001.0001.
5. WEINER, S. *Microarchaeology: beyond the visible archaeological record*. New York: Cambridge University Press, 2010.
6. MUNITA, C. S. *et al.* Chemical characterization of Brazilian ceramics. Part II. *In: SECOND RESEARCH CO-ORDINATING MEETING OF*

THE CO-ORDINATED RESEARCH PROGRAMME ON NUCLEAR ANALYTICAL TECHNIQUES IN ARCHAEOLOGICAL INVESTIGATIONS. 20-30 abr. 1999, Cusco–Peru. *Anais* [...], 1999. v. 1, p. 65-90.

7. TUDELA, D. R. G. *Caracterização físico-química de sedimentos do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu, MG*. 2013. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/D.85.2013.tde-23092013-131738.

8. NEVES, E. G. *et al.* Ancient exchange networks in Central Amazon. In: GLASCOCK, M. D.; NEFF, H.; VAUGHN, K. J. (eds.). *Ceramics of the indigenous cultures of South America*. Albuquerque: University of New Mexico Press, 2019. p. 231-239.

9. GLASCOCK, M. D. Characterization of archaeological ceramics at MURR by neutron activation analysis and multivariate statistics. In: NEF, H. (ed.). *Chemical characterization of ceramic pastes in archaeology*. Madison: Prehistory Press, 1992. p. 11-26.

10. MUNITA, C. S.; GLASCOCK, M. D.; HAZENFRATZ, R. Neutron activation analysis: an overview. In: ATTA-UR-RAHMAN; OZKAN, S. A. (eds.). *Recent advances in analytical techniques*. Sharjah, UAE: Bentham Science Publishers, 2019. v. 3, cap. 5, p. 179-227. DOI: 10.2174/9781681085722119030007.

11. RIBEIRO, R. B. *Caracterização físico-química da cerâmica do sítio arqueológico São Paulo II*. 2013. 78 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/D.85.2013.tde-04072013-170829.

12. MUNITA, C. S.; BARROSO, L. P.; OLIVEIRA, P. M. S. Variable selection study using Procrustes analysis. *Open Journal of Archaeometry*, v. 1, n. 7, p. 31-35, 2013.

13. CANO, N. F. *et al.* Dating and determination of firing temperature of ancient potteries from São Paulo II archaeological site, Brazil by TL and EPR techniques. *Journal of Cultural Heritage*, v. 16, p. 361-364, 2015.

14. WATANABE, S.; *et al.* Dating stalagmite from Caverna do Diabo (Devil's Cave) by TL and EPR Techniques. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 88, n. 4, p. 2137-2142, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201620150755>.

15. RIBEIRO, R. B.; CANO, N. F.; WATANABE, S. *et al.* Archaeometric studies of ceramics from the São Paulo II archaeological site. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 306, p. 721-727, 2015. DOI: 10.1007/s10967-015-4183-5.

ESTUDOS AMBIENTAIS NA ÁREA DE OCEANOGRAFIA COSTEIRA REALIZADOS COM O USO DE DADOS PROCESSADOS NO REATOR IEA-R1

Elisabete S. Braga¹, Deborah I. T. Fávaro², Bárbara P. Mazzilli², Paulo S. C. da Silva², Juliana S. Azevedo³, Luciana A. Farias³, Leonardo S. Kuniyoshi¹, Mitiko Saiki², Carlos E. Stein¹, Andrea L. Oliveira¹, Glaucia B. B. Berbel¹, Vitor G. Chiozzini¹

¹ Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

Praça do Oceanográfico, 191

05508-120 São Paulo – SP

edsbraga@usp.br

² Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

³ Universidade Federal de São Paulo – *Campus Diadema*

Avenida Conceição, 515

09920-000 Diadema – SP

RESUMO

Com o objetivo de colaborar com o registro de trabalhos em diferentes áreas do conhecimento prestado pelo reator IEA-R1 ao longo de anos, faz-se

aqui o relato de sua participação na área de Oceanografia, na qual as análises realizadas em parcerias com colegas do IPEN foram gratificantes em termos de produção científica e formação de discípulos junto ao conhecimento do ambiente costeiro e marinho. Entre 2006 e 2017 diferentes matrizes ambientais da região costeira como sedimentos, tecidos de peixes, plantas aquáticas e mesmo cabelos de crianças de cidades costeiras foram analisadas em pesquisas conduzidas por pesquisadores do IPEN e do IO-USP. Os resultados destes esforços conjuntos forneceram importantes dados para a avaliação ambiental, mostrando novas técnicas analíticas aos alunos e formando um banco de dados expressivo para a avaliação da evolução de cenários diante das mudanças globais. Durante essas parcerias, os horizontes de pesquisa se ampliaram contando com a disponibilidade analítica do reator IEA-R1 e dos especialistas do IPEN, fazendo toda a diferença na geração de vários trabalhos de formação além de diversas publicações, e ainda continuamos realizando outras pesquisas em conjunto. No decorrer destes anos, amostras vindas do litoral Sul de São Paulo (Complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape), sistemas estuarinos de Santos-São Vicente foram analisadas quanto aos elementos maiores, traços e terras raras. A coleta de amostras costeiras no âmbito de projetos de pesquisa já envolve muitas dificuldades de infraestrutura como embarcações, bases de apoio à pesquisa no litoral e infraestrutura analítica, pois uma vez coletadas as amostras, o sucesso do esforço passa pela competência analítica. Poder gerar dados de química analítica contemplando uma gama de elementos de forma não destrutiva e utilizando equipamento tão sofisticado como o reator IEA-R1 assegura a manutenção de uma excelente parceria em estudos ambientais na área de Oceanografia, sobretudo na vertente química que alimenta essa ciência multidisciplinar.

1. INTRODUÇÃO

A Oceanografia é uma área de estudo multidisciplinar que utiliza de várias ferramentas para obtenção de dados ambientais para serem incluídos em um conjunto de interpretações que permitem saber cada vez mais sobre o ecossistema marinho costeiro. No conjunto de ferramentas utilizado, características físicas, químicas, biológicas e geológicas são levantadas nas fases dissolvidas e também na fase particulada mineral e orgânica. Estas últimas então, podem ser constituídas por sedimentos superficiais, testemunhos sedimentares, tecidos de peixes, tecidos de plantas, até mesmo cabelos humanos, que em conjunto, tanto podem avaliar a condição ambiental, como também fazer o elo com os hábitos da sociedade e os

riscos a que estão expostos organismos vivos. Os dados de elementos traços podem caracterizar ambientes e mostrar processos de bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação em diferentes matrizes, permitindo a contribuição científica com forte vertente ambiental e valor para a sociedade. Os dados podem ser utilizados na preservação ambiental, na análise de risco de contaminação, na caracterização de *backgrounds*. Enfim, a análise de diferentes matrizes ambientais de forma não destrutiva e com resultados simultâneos para muitos elementos utilizando o reator IEA-R1 constitui uma excelente ferramenta em estudos oceanográficos como tem sido desenvolvido em associação entre pesquisadores do IPEN-SP e IO-USP, sendo alguns deles apresentados adiante. O estado de São Paulo apresenta diferenças de ocupação em sua região costeira refletindo no grau de influência antrópica que gera impactos no sistema hídrico. A região dos estuários de Santos-São Vicente é conhecida como fortemente impactada devido a presença do maior porto da América Latina, um polo industrial com vertente petroquímica e de produção de aço, a eliminação de esgotos industriais e domésticos, inclusive fazendo uso de emissários submarinos. Este contexto faz desta área um foco para estudos das componentes abióticas e bióticas do sistema quanto aos elementos maiores, traços e terras raras. Normalmente, como contraponto aos estudos ambientais, regiões pouco impactadas pela ação do homem, servem de locais de estudo de sistemas naturais quanto aos teores dos grupos de elementos citados acima, assim a região de Cananeia integra o complexo estuarino-lagunar que está sob maior grau de preservação. O setor norte deste sistema, devido a abertura do Canal do Valo Grande apresenta um grau de exposição maior às ações antrópicas, recebendo aportes de materiais via transporte pelo Rio Ribeira de Iguape. Assim seu setor norte, embora não tão impactado quanto Santos, mostra sinais de alteração em seu conjunto de elementos e em sua ciclagem biogeoquímica. Considerando o foco de interesse em estudos ambientais costeiros, esses dois sistemas foram palco de estudos de elementos maiores, traços em organismos aninais como peixes e plantas, bem como na matriz “sedimento”, a qual interage com a água e a biota, fazendo parte de uma visão integrada de ciclagem biogeoquímica de elementos em sistemas mais e menos impactados pelas ações humanas. Este interesse gerou uma série de pesquisas em conjunto entre Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que serão resumidas a seguir.

2. TRABALHOS DE OCEANOGRAFIA COSTEIRA SUBSIDIADOS PELOS DADOS DO IEA-R1

Entre 2008 e 2017, vários trabalhos ambientais com ênfase à Oceanografia foram subsidiados por dados obtidos no reator IEA-R1, tanto com orientação por membros do IPEN como do IO-USP, entre eles destacaremos alguns em parceria entre a Dra. Elisabete Braga junto aos colegas do IPEN, mais especificamente com a Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro, Dra. Bárbara Mazzilli, Dra. Mitiko Saiki, Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva e mais recentemente, estamos dando continuidade às parcerias de pesquisa também com o Dr. Edson Gonçalves Moreira voltados à área costeira. A Tabela 1 mostra alguns trabalhos.

Tabela 1 – Tabela resumida de trabalhos realizados com subsídio do IEA-R1

Categoria	Autor/orientador e co-orientador	Título	Ano
1. Iniciação científica	1.Andrea L. Oliveira <i>Orientadora: Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Apoio: Dra. D. I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Avaliação da concentração de metais em tecidos de Ariides e sua ictiofauna acompanhante de maior relevância ao consumo humano em dois sistemas estuarinos no estado de São Paulo	2007
	2.Leonardo S. Kuniyoshi <i>Orientadora: Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Apoio: Dra. D. I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Avaliação da concentração de Zn, Co, Cr e As em tecidos da ictiofauna de dois sistemas estuarinos no período de inverno (São Paulo, Brasil)	2008
2. Mestrado	1.Leonardo S. Kuniyoshi <i>Orientadora: Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Apoio: Dra. D. I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Bioacumulação de elementos traços e expressão de micronúcleos em <i>Cathorops spixii</i> (bioindicador) como ferramenta de avaliação da influência antrópica em dois setores do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP)	2011
	2.Carlos Eduardo Stein <i>Orientadora: Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Apoio: Dra. Mitiko Saiki e Dra. Deborah I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Estudo do papel da <i>Spartina alterniflora</i> como espécie bioindicadora de contaminação por elementos traço no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP)	2011

3. Doutorado	1. Paulo Sergio Cardoso da Silva <i>Orientadora: Dra. Bárbara Pacci Mazzilli (IPEN)</i>	Avaliação do impacto ambiental das pilhas de fosfogesso de Cubatão em sedimentos das regiões de Santos, São Vicente e Cubatão	2004
	2. Juliana S. Azevedo <i>Orientadora: Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Apoio: Dra. Deborah I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Biomarcadores de contaminação ambiental em <i>Cathorops spixii</i> nos estuários de Santos/São Vicente e Cananeia (São Paulo, Brasil)	2008
	3. Eduardo P. Amorim <i>Orientadora: Dra. D. I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/São Vicente e Cananeia (estado de São Paulo, Brasil)	2012
	4. Vitor G. Chiozzini <i>Orientadora: Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Co-orientadora: Dra. D. I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos de superfície e perfis sedimentares no complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, São Paulo-Brasil com ênfase aos elementos Terras raras e seus significado ambiental.	2017
4. Pós-Doutorado	1. Luciana A. Farias <i>Supervisão Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Apoio- Dra. D. I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Estudo comparativo dos impactos biogeoquímicos na região do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, com ênfase à influência do Valo Grande	2010
	2. Gláucia B. B. Berbel <i>Supervisão Dra. Elisabete S. Braga (IO-USP)</i> <i>Apoio- Dra. D. I. T. Fávaro (IPEN)</i>	Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil	2015

2.1. Mais de Informações dos Trabalhos Realizados

2.1.1. Reator IEA-R1 – IPEN

A análise multielementar das matrizes ambientais como músculos, fígado, brânquias, plantas, sedimentos dos trabalhos realizados em parceria foram feitas no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN-CRPq) – IPEN/CNEN, com supervisão dos parceiros do IPEN já citados. O material de diferentes matrizes, uma vez seco e acondicionado em recipiente adequado foi levado para Laboratório. Após os diferentes tempos de exposição para cada material esperou-se o chamado tempo de decaimento, para a realização das medidas. As contagens, ou medidas da atividade gama induzida foram realizadas no espectrômetro de

raios gama, composto por um detector germânico hiperpuro GMX20190 da marca CANBERRA acoplado a um analisador multicanal S-100 e um microcomputador. As demais análises foram feitas em outros equipamentos. O material digerido para determinação de Pb e Cd foi analisado por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica Forno de Grafite (Analyst 800 – Perkin-Elmer), enquanto a determinação do Hg foi realizada por espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor a Frio (equipamento de CV AAS – FIMS Perkin-Elmer, Flow Injection Mercury System) no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN-CRPq).

2.1.2. Avaliação da concentração de metais em tecidos de Ariides e sua ictiofauna acompanhante de maior relevância ao consumo humano em dois sistemas estuarinos no estado de São Paulo

O trabalho de iniciação realizado em 2007 por Oliveira [1] realizado no âmbito do Projeto “Matéria Orgânica na avaliação de impacto ambiental no meio marinho – bioquímica, bioacumulação e biotoxinas” – MOBIO (Fapesp 2005/50769-2) em Cananeia e Santos (SP) avaliou metais em 33 exemplares referentes a quatro espécies de peixes: *Genyatremus luteus*, *Menticirrhus americanus*, *Micropogonias furnieri* e *Chaetodipterus faber* que mantêm algum tipo de associação com o sedimento, devido a seus hábitos alimentares. As análises de Co, Zn e Cr nos tecidos dos peixes foram irradiadas quatro horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12}n\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Dorm-1 (músculo de peixe) e Dolt-1 (fígado de peixe) da NRCC – Canadá e Orchard Leaves (folhas) NBS 1571-NIST, foram utilizados para obtenção das concentrações dos metais nas amostras de músculos e brânquias. De um modo geral, os valores de metais foram maiores nos peixes encontrados em Santos, sendo os valores de Zn estiveram todos acima do recomendado pelo CONAMA, enquanto os valores de Cr, apenas poucos exemplares mostraram-se acima dos recomendados pela legislação.

2.1.3. Avaliação da concentração de zinco (Zn), cobalto (Co), cromo (Cr) e arsênio (As) em tecidos da ictiofauna do sistema estuarino de Santos e São Vicente (São Paulo, Brasil) no período de inverno

Kuniyoshi [2,3] estudou o efeito de bioacumulação de alguns metais, com função de micronutrientes e tóxicos em espécies da ictiofauna acompanhante na captura de *Cathorops spixii* (bagre) realizada no âmbito do Projeto MOBIO. As regiões do sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos e Cananeia foram amostradas considerando a diferença de impacto antrópico a

que são submetidas, sendo a primeira conhecida por intensa atividade antrópica pela presença do porto, área industrial e ocupação urbana. Os tecidos dos peixes foram analisados e as concentrações encontradas foram também associadas aos parâmetros ambientais, e medidas biométricas, sendo verificadas alterações nucleares eritrocitárias como presença de micronúcleos e aspectos anômalos no próprio núcleo celular. As alterações foram observadas com maior frequência nos peixes amostrados em Santos e São Vicente, associados aos maiores valores de metais (Zn, Co, Cr) e o semimetal As. A avaliação da contaminação de organismos marinhos por metais se faz necessária pelo fato de os metais representarem um risco à biodiversidade das áreas estudadas e porque muitos desses organismos são consumidos pelos seres humanos, o que os torna uma ameaça à saúde humana.

2.1.4. Bioacumulação de elementos traços e expressão de micronúcleos em *Cathorops spixii* (bioindicador) como ferramenta de avaliação da influência antrópica em dois setores do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP)

Neste estudo os peixes estudados por Kuniyoshi [4,5] apresentaram níveis seguros para o consumo humano considerando os elementos analisados quando confrontados com a legislação nacional que controla a qualidade do pescado, exceção feita para o As sobretudo nos peixes coletados em Cananeia o que pode estar associado ao ambiente mais salino encontrado no sul do sistema. No caso dos teores de Pb e Hg, os maiores valores foram observados nos peixes vindo de Iguape durante os dois períodos sazonais (inverno e verão), enquanto em Cananeia os valores de As e Cr foram mais altos em ambos períodos sazonais. O Hg, Cd e Co apresentaram maiores valores no verão em ambas as estações sazonais, o que pode estar associado ao maior metabolismo portanto bioacumulação neste período. Associado aos valores de metais no peixe alvo, foi observada a presença de micronúcleos no sangue destes peixes fazendo associação com o local de origem e o teor de metais nos tecidos.

2.1.5. Estudo do papel da *Spartina alterniflora* como espécie bioindicadora de contaminação por elementos traço no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP)

Stein [6,7] estudou raízes e folhas de *Spartina alterniflora* uma gramínea que é encontrada ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), porém, com mais dificuldade de ser encontrada onde a salinidade é muito baixa. Assim, no norte do sistema, devido ao aporte do Rio Ribeira no Mar Pequeno,

os campos de *Spartina* se tornaram mais escassos. Com o objetivo de avaliar a bioacumulação, os valores de Br, Ca, Fe K, Zn, Cr, Rb, Sb, La foram analisados nas partes aéreas e raízes da *Spartina* no âmbito do Projeto do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de Materiais Continente-Oceanos – CNPq-INCT – TMCOcean – CNPq nº 573.601/2008-9 e também do Projeto VAGRA, proc. CNPq 552437/2007. O setor de Iguape (norte) o mais alterado devido à entrada de água doce pelo Valo Grande atingindo o Mar Pequeno. Os valores no sistema radicular, com maior contato com o sedimento apresentou, de um modo geral maiores valores em elementos traços e metais.

2.1.6. Avaliação do impacto ambiental das pilhas de fosfogesso de Cubatão em sedimentos das regiões de Santos, São Vicente e Cubatão

Silva [8] realizou uma avaliação da contaminação de sedimentos das regiões de Santos, São Vicente e Cubatão por meio de uma caracterização química e radiológica de amostras coletadas nos estuários de Santos e São Vicente e da Baía de Santos com a colaboração do Instituto Oceanográfico da USP. O trabalho permitiu a identificação dos pontos da região cujas concentrações são influenciadas por atividades antrópicas. Foi concluído que as pilhas de fosfogesso, geradas pelas indústrias de fertilizantes, e as atividades siderúrgicas são as principais fontes antrópicas para o aumento da concentração de atividade dos radionuclídeos e da concentração de elementos terras raras e metais traço. Outras atividades, como o descarte de material dragado do Porto de Santos e descarte de efluentes pelo emissário submarino, também contribuem para as alterações ambientais da região.

2.1.7. Biomarcadores de contaminação ambiental em *Cathorops spixii* nos estuários de Santos/São Vicente e Cananeia, São Paulo, Brasil

Azevedo [9-12] estudou o uso de biomarcadores de contaminação ambiental em *Cathorops spixii* em dois estuarinos do estado de São Paulo, sob diferentes graus de influência antrópica, sendo eles o estuário de Santos/São Vicente e o complexo estuarino de Cananeia-Iguape. Embora o trabalho tenha avaliado biomarcadores, os estudos decorrentes da captura e análise de elementos nestes organismos justificam o uso desta espécie como bioindicador de contaminação por metais traço, uma vez que concentrações de metais essenciais (Zn, Fe, Cu) e não essenciais (Co, Hg, MeHg), foram superiores aos limites estabelecidos pela legislação brasileira (Anvisa, 1998) e internacional (EPA, 1999) encontrados no tecido muscular de indivíduos amostrados na Baía de Santos. Isto mostra a

capacidade de bioacumulação destes metais nos diferentes tecidos avaliados. A análise dos diferentes biomarcadores em *C. spixii* do estuário de Cananeia e do Sistema estuarino de Santos/São Vicente mostraram evidência de um estuário com baixa influência antropogênica e outro submetido à influência, principalmente de compostos oriundos da atividade industrial e descarte urbano;

2.1.8. Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/ São Vicente e Cananeia, estado de São Paulo, Brasil.

No estudo de Amorim [13] foram determinados vários elementos (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U, Zn), (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Yb) e também Cu, Pb e Hg em e sedimentos provenientes de catorze pontos de coleta no sistema estuarino de Santos-São Vicente e baía de Santos (SP), Brasil. O período de coleta foi entre 2005 e 2006, observando pequena variação sazonal nos valores. Em geral, as concentrações totais de Zn e Cr estiveram mais altas que as recomendadas pela legislação ambiental nacional sobretudo no verão. O estudo mostrou, além de valores mais críticos de metais um enriquecimento em ETR e U indicando a atividade antrópica mas acentuada no Canal de Santos. A baía de Santos mostrou valor mais preocupante na área do emissário submarino de esgotos, enquanto o canal de São Vicente mostrou valores menores de concentração para a maior parte dos elementos avaliados na parte mais interna, onde os valores foram mais acentuados havendo associação com a maior concentração de sedimentos pelíticos.

2.1.9. Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos de superfície e perfis sedimentares no complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (São Paulo-Brasil) com ênfase aos elementos terras raras e seus significado ambiental

O trabalho de Chiozzini [14] mostra a distribuição dos elementos terras raras (ETR) nos sedimentos ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), acompanhado de informações hidroquímicas, com o propósito de verificar as características da variabilidade natural e possíveis alterações de origem antrópica, sobretudo devido à influência do Valo Grande, que promoveu o desague do rio Ribeira de Iguape no interior do complexo. Considerando a distribuição dos elementos As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, P, Rb, SP, Sc, Th, U, Zn, Zr e ETR, os pontos com sob menor ação hidrodinâmica e maior deposição de sedimentos finos foram os que apresentaram maiores concentrações, estando sobretudo na

região norte do complexo, onde a influência do Valor Grande é mais acentuada. Valores de Pb, P e Sb mais elevados que os naturais mostram provável input de origem antrópica de tais elementos através do Valo Grande, enquanto valores altos de metais como ETR, As e Cr, associados a também elevados valores de Zr e Hf, confirmam o enriquecimento natural em minerais pesados em direção à parte externa do sistema estudado. O conhecimento das concentrações e distribuição destes elementos podem ser usadas na avaliação e prevenção de riscos ambientais e na tomada de decisão pelo poder público.

2.1.10. Estudo comparativo dos impactos biogeoquímicos na região do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, com ênfase à influência do Valo Grande

O objetivo geral do trabalho de Farias [15-21] foi contribuir à avaliação do impacto ambiental nos setores norte e sul do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape conhecendo os processos de bioacumulação de elementos tóxicos a que estão sujeitos os produtos da ictiofauna disponíveis à alimentação humana nos dois setores de estudo, norte sob maior influência antrópica e sul sob menor. Considerou-s também a origem dos peixes consumidos, origem local ou externa e o grau nutricional do alimento e de exposição da população humana aos possíveis riscos à saúde. O cabelo das crianças foram analisados quanto ao teor de mercúrio total e no músculo dos peixes foram determinados Ca, Fe, Na, K, Se e Zn por AAN (Análise de Ativação Neutrônica) sendo o Cd e Pb avaliado por GF-AAS. Os resultados mostraram que apesar da diferença no grau de influência antrópica entre os setores em relação à exposição ao Hg, a quantidade e a frequência na ingestão de peixe foi determinante para a bioacumulação do elemento nas crianças participantes do estudo, embora as localidades apresentarem os níveis abaixo do preconizado pela Organização Mundial da Saúde o valor de 50 mg kg⁻¹ de Hg encontrado em cabelos de grupos com alto consumo de peixe, já está associado a 5% de risco de danos neurológicos em adultos (WHO, 1991), não induziram a sintomas visíveis relacionados à intoxicação pelo elemento.

2.1.11. Impact of harbor, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil

Este trabalho de Berbel [22] estudou diferentes especiações químicas de fósforo em sedimentos estuarinos considerando um estuário altamente impactado (Sistema Estuarino Santos-São Vicente). Além das cinco especiações, de fósforo, o ferro total foi determinado via ativação neutrônica utilizando o IEA-R1.

Os dados integrados foram usados para verificar a contribuição do fósforo ligado a oxi-hidróxido de ferro na composição dos sedimentos na região considerada. A influência do impacto antrópico no Canal do Porto e nas proximidades do emissário submarino de esgoto foi confirmada pelas maiores concentrações dos elementos estudados nestes locais. O trabalho terminou com uma publicação no *Marine Pollution Bulletin* [22].

3. CONCLUSÕES

A importância dos estudos ambientais realizados em parcerias que permitam a maior abrangência regional da pesquisa, com multiplicidade de enfoques e dispondo de excelentes ferramentas analíticas são fundamentais para contribuir às ações de preservação, proteção e gestão ambiental. A oportunidade de usar o IEA-R1 associado com a competência dos profissionais do IPEN aumentam a qualidade e abrangência dos trabalhos de Oceanografia, ciência multidisciplinar que nasceu com visão ampla e global para o estudo de sistemas costeiros e oceânicos integrados com temas muito atuais como as mudanças climáticas e mudanças globais. Esta parceria resultou até o momento na produção de pesquisa e recursos humanos com excelente qualidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as oportunidades de trabalho conjunto e pelo apoio oferecido pelos técnicos e tripulantes das embarcações Bp Velliger II, Bp Albacora do IO-USP e a estrutura de equipamentos disponibilizados pelo IPEN, bem como, agradecem o apoio do Projeto VAGRA (CNPq 552437/2007-7) e MOBIO (Fapesp 2005/50769-2), ambos sob a responsabilidade e coordenação da Dra. Elisabete Braga e Projeto INCT – Transferência de materiais continente-oceano – TMCOcean (CNPQ 573601/2008-9) subprojeto Nutrientes coordenado pela professora citada. Agradecemos também a colaboração do Dr. Edson Gonçalves Moreira nos trabalhos atuais.

REFERÊNCIAS

1. AZEVEDO, J. S.; OLIVEIRA, A. L.; FÁVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Trace elements and nuclear abnormalities in fish species of two brazilian estuarine regions: an attempt to increase the matrix for environmental monitoring. *Journal of Aquaculture & Marine Biology*, v. 6, p. 148, 2017.

2. KUNIYOSHI, L. S. *Avaliação da concentração de zinco (Zn), cobalto (Co), cromo (Cr) e arsênio (As) em tecidos da ictiofauna do sistema estuarino de Santos e São Vicente (São Paulo, Brasil) no período de inverno*. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia) – Instituto Oceanográfico (IO), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2008.
3. L. S. Kuniyoshi; E. S. Braga. Cytogenetic disruption in fishes as bioindicator of the environmental quality in two estuarine systems under different exposition to anthropogenic influences. *In: X SAFETY, HEALTH AND ENVIRONMENT WORLD CONGRESS, 25-28 jul. 2010, São Paulo–SP. Proceedings [...]*, 2010. p. 93-96. Sigla do evento: Shewc. Tema: Converging Towards Sustainability.
4. KUNIYOSHI; L. S.; Braga, E. S.; Fávoro, D. I. T. Uso do arsênio na avaliação da qualidade do pescado: necessidade de adequação da legislação ambiental. *In: V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, 10-20 abr. 2011, Santos–SP. Proceedings [...]*, 2011. p. 1-5. Sigla do evento: SBO. Tema: Oceanografia e Políticas Públicas.
5. KUNIYOSHI, L. S. *Bioacumulação de elementos traço e expressão de micronúcleos de Cathorops spixii (biomonitor) como ferramentas de avaliação da influência antrópica em dois setores do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, São Paulo-Brasil*. 2011. 127 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico (IO), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/D.21.2011.tde-20042012-143658.
6. STEIN, C. E.; Braga, E. S. Chlorophyl-a in macro-vegetable as an indicator of the enviromental impacts in the Cananeia-Iguape estuarine System. *In: X SAFETY, HEALTH AND ENVIRONMENT WORLD CONGRESS, 25-28 jul. 2010, São Paulo–SP. Proceedings [...]*, 2010. p. 84-87. Sigla do evento: Shewc. Tema: Converging Towards Sustainability.
7. STEIN, C. E. *Estudo do papel da Spartina alterniflora como espécie bioindicadora de contaminação por elementos traço no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP)*. 2011. 137 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico (IO), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/D.21.2011.tde-19042012-151104.
8. SILVA, P. S. C. *Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos*. 2004. 265 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2004.

9. AZEVEDO, J. S.; OLIVEIRA, A. L.; FÁVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Trace elements and nuclear abnormalities in fish species of two Brazilian estuarine regions: an attempt to increase the matrix for environmental monitoring. *Journal of Aquaculture & Marine Biology*, v. 6, p. 148, 2017.
10. AZEVEDO, J. S.; BRAGA, E. S.; RIBEIRO, C. A. O. Nuclear abnormalities in erythrocytes and morphometric indexes in the catfish *Cathorops spixii* (Ariidae) from different sites on the southeastern Brazilian coast. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 60, p. 323-330, 2012.
11. AZEVEDO, J. S.; FERNANDEZ, W. S.; FARIAS, L. A. *et al.* Use of *Cathorops spixii* (Agassiz, 1829) as bioindicator of pollution of trace metals in the Santos Bay, Brazil. *Ecotoxicology*, London, v. 18, p. 577-586, 2009.
12. AZEVEDO, J. S. *Biomarcadores de contaminação ambiental em Cathorops spixii nos estuários de Santos/São Vicente e Cananeia, São Paulo, Brasil*. 2008. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico (IO), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2008. DOI: 10.11606/T.21.2008.tde-23092009-102246.
13. AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B. *et al.* Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananeia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 278, p. 485-489, 2008.
14. CHIOZZINI, V. G. *Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos de superfície e perfis sedimentares no Complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, São Paulo, Brasil, com ênfase aos elementos terras raras e seu significado ambiental*. 2017. 353 p. Tese (Doutorado em Oceanografia Química) – Instituto Oceanográfico (IO), Universidade de São Paulo (USP) São Paulo, 2017. DOI: 10.11606/T.21.2018.tde-19032018-153950.
15. FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. O quociente de risco (qr) de exposição ao mercúrio na promoção de políticas públicas brasileiras. *In: V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA*, 10-20 abr. 2011, Santos–SP. *Proceedings* [...], 2011. p. 1-5.. Sigla do evento: SBO. Tema: Oceanografia e Políticas Públicas.
16. FARIAS, L. A.; SANTOS, N. R.; FÁVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Mercúrio total em cabelo de crianças de uma população costeira, Cananeia, São Paulo, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 24, n. 10, p. 2249-2256, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-311X2008001000006>.

17. FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T.; OLIVEIRA, P. T. M. M. S.; BRAGA, E. S. Mercury and Methylmercury in the children hair and fish mostly consumed in Cubatão, São Paulo State, Brazil. *Revista do Instituto Adolf Lutz*, v. 73, n. 2, p. 158-168, 2014.

18. NASCIMENTO, S. M.; Farias, L.; Curcho, M. *et al.* Estudo comparativo de constituintes nutricionais e do teor de mercúrio total em peixes comercializados na cidade de Cananeia, litoral de São Paulo. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2009, Rio de Janeiro–RJ. *Proceedings* [...], 2009. v. 1, p. 1-12. Sigla do evento: INAC.

19. FARIAS, L.; FÁVARO, D. I. T.; FONSECA, B. C. *et al.* Mercury and selenium accumulation assessment in fish most consumed by Cubatão community, São Paulo, Brazil. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2009, Rio de Janeiro–RJ. *Proceedings* [...], 2009. v. 1, p. 1-12. Sigla do evento: INAC.

20. CURCHO, M.; FARIAS, L.; FONSECA, B. C. *et al.* Micronutrients (Ca, Fe, K, Na, Se, Zn) assessment and fatty acids profile in fish most consumed by Cubatão community, São Paulo, Brazil. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 21-25 out. 2009, Rio de Janeiro–RJ. *Proceedings* [...], 2009. v. 1, p. 1-12. Sigla do evento: INAC.

21. FARIAS, L. A. Bioacumulação de mercúrio e metilmercúrio em peixes e crianças (cabelo) em dois sistemas estuarinos, Cubatão e Cananeia. Estudo da relação mercúrio e selênio em peixes (fígado e músculo). 2010. Instituto Oceanográfico da USP.

22. BERBEL, G. B. B.; FÁVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Impacto of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 93, n. 1-2, p. 44-52, 2015.

PAPEL DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS NA GEOQUÍMICA ANALÍTICA

Jacinta Enzweiler

Instituto de Geociências (IG) Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Rua Carlos Gomes, 250 CEP 13083-855 Campinas – SP
jacintae@unicamp.br

RESUMO

A análise por ativação com nêutrons (INAA) é uma das técnicas analíticas instrumentais que mais contribuiu para o desenvolvimento da geoquímica analítica. Esta técnica analítica multielementar de elevada sensibilidade é particularmente atraente para determinar as frações mássicas de um conjunto expressivo de elementos, especialmente de traços, de amostras geológicas pulverizadas. A única preparação requerida é a pulverização dos materiais de interesse, sem a necessidade de empregar procedimentos de dissolução de amostras complexos, demorados e com possibilidade da digestão ser incompleta. A colaboração de pesquisa entre o IPEN e o IG/Unicamp, iniciada em 1986, foi propiciada pela possibilidade de empregar o reator IEA-R1 como um dos componentes essenciais para realizar análises por INA. A colaboração entre as instituições se intensificou com a aquisição de um sistema completo de detecção de radiação gama que foi

instalado no IPEN. Desenvolvimentos posteriores e a disseminação de outras técnicas analíticas diminuiram drasticamente o uso da INAA em geoquímica analítica, mas algumas das características da técnica permanecem únicas. Uma das mais relevantes é o seu princípio físico de medição que por ser distinto do de outras técnicas comumente empregadas, permite a comparabilidade de resultados e a verificação da presença de tendência associada a determinada técnica. Desta forma, a INAA deveria continuar a ser empregada em nichos importantes da metrologia aplicada à geoquímica, dentre eles a caracterização de materiais de referência.

1. INTRODUÇÃO

A geoquímica analítica trata determinação da composição elementar e isotópica de amostras de materiais geológicos. Esta subárea do conhecimento desenvolveu-se rapidamente a partir da introdução das técnicas analíticas instrumentais. A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), foi uma das técnicas analíticas que desempenharam um papel relevante para o desenvolvimento da geoquímica analítica na segunda metade do XX. Este sucesso se deveu às características da INAA, dentre as quais se pode destacar a ausência de preparações demoradas, complexas e frequentemente incompletas das amostras, a capacidade analítica multielementar e limites de quantificação adequados para determinar muitos elementos traço. Estas razões motivaram a aceitação e a popularização da INAA tanto em laboratórios de pesquisa como nos comerciais na área de geologia. Para as matrizes de interesse mais comuns nesta área, com a INAA é possível determinar as frações mássicas de dezenas de analitos, dentre eles, elementos terras raras (ETR), do grupo da platina (EGP), Hf, Ta, Th e Au.

2. ALGUMAS PESQUISAS REALIZADAS

A INAA realizada no IPEN após a irradiação de amostras no reator IEA-R1 foi a base para um longo período de colaboração entre o Instituto de Geociências da Unicamp e pesquisadores do atual Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do Centro do Reator de Pesquisas do IPEN. O início desta colaboração ocorreu com um estágio realizado naquele laboratório em 1986, durante o qual esta autora teve a oportunidade de aprender os fundamentos da INAA e da aplicação desta na geoquímica analítica, especialmente para a determinação de frações mássicas de elementos terras raras e outros traços em amostras de rochas. Como resultado desse estágio, houve uma publicação científica [1].

Durante a década seguinte, a colaboração se intensificou pela participação da Dra. Ana Maria Figueiredo (IPEN) num projeto do Instituto de Geociências/Unicamp, financiado pelo do Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT) pelo qual foi adquirido um detector de Ge hiperpuro, analisador multicanal e acessórios. Este sistema foi agregado à infraestrutura analítica do Laboratório do IPEN em 1995, e mediante convênio entre as duas instituições (IPEN e Unicamp), foi utilizado durante doze anos para a determinação de elemento-traço, principalmente os ETR, para pesquisas do IG/Unicamp e também a determinação de EGP em projeto de pesquisa em financiado pela Fapesp [2,3]. Os principais resultados da colaboração entre as instituições foram o atendimento de parte das necessidades analíticas de vários projetos de pesquisa, que por sua vez auxiliaram na formação de estudantes de pós-graduação, na produção de dissertações, teses e publicações em anais de eventos e periódicos. Durante aquele período mais de um grupo de pós-graduandos do IG/Unicamp tiveram a oportunidade de visitar o IEA-R1 e conhecer a infraestrutura associada, e aprender com palestras dos pesquisadores do IPEN os fundamentos da INAA.

O encerramento oficial das atividades do convênio de colaboração ocorreu em 2001. Nesta época o IG buscava implementar novos laboratórios, com instrumentos de espectrometria de massas para atender novas demandas analíticas.

Nas duas últimas décadas houve uma retração significativa no uso da INAA em geoquímica analítica como um todo, conforme demonstram dados da participação no Teste de Proficiência *GeoPT* organizado pela International Association of Geoanalysts (IAG). Um exemplo é o *GeoPT 45*, realizado no primeiro semestre de 2019, no qual somente um laboratório, dentre os aproximadamente cem laboratórios internacionais participantes, submeteu resultados de INAA, para 42 elementos. Por sua vez, um laboratório canadense de serviço (Activation Laboratories), que iniciou suas atividades em 1978 ainda oferece análises de INAA, para algumas aplicações específicas.

A permanência da INAA como ferramenta analítica disponível, inclusive no Brasil, é extremamente desejável pelas características únicas da técnica, especialmente a possibilidade de realizar medições baseadas num princípio analítico distinto dos demais majoritariamente em uso. Esta é uma recomendação em certas áreas da metrologia, como a produção de materiais de referência certificados, cuja caracterização elementar dos materiais candidatos idealmente é realizada com base em mais de um princípio de medição. Adicionalmente a INAA pode ser considerada um método primário de medição.

3. CONCLUSÕES

As décadas de colaboração entre pesquisadores da Supervisão de Radioquímica do IPEN e do Instituto de Geociências da Unicamp ocorreram porque o reator IEA-R1 propiciou a realização de análises por INAA de amostras geológicas. Os resultados destes estudos estão distribuídos em publicações diversas que registram a geração de conhecimento e a formação de recursos humanos qualificados para a ciência brasileira.

REFERÊNCIAS

1. SANTOSH, M.; IYER, S. S.; VASCONCELLOS, M. B. A.; ENZWEILER, J. Late precambrian alkaline plutons in southwest India: geochronologic and rare earth element constraints on pan-african magmatism. *Lithos*, v. 24, p. 65-79, 1989.
2. JORGE, J. A. S.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, A. M. G. Determinação de elementos de grupo da platina e ouro por ativação com nêutrons após fire assay com sulfeto de níquel. *Geochimica Brasiliensis*, v. 13, p. 41-49, 1999.
3. FIGUEIREDO, A. M. G.; ENZWEILER, J.; SARKIS, J. E. S.; JORGE, A. P. S.; SHIBUYA, E. K. NAA and UV laser ablation ICP-MS for platinum group elements and gold determination in NiS fire assay buttons: a comparison between two methods. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 244, n. 3, p. 623-625, 2000.

DETERMINAÇÃO DE SM POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS: DE ARRISCADA A TRABALHOSA

Iberê S. Ribeiro Jr., Frederico A. Genezini e Guilherme S. Zahn

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
ibereviolao@hotmail.com

RESUMO

Nesse trabalho foi desenvolvido um método alternativo para determinação do fator de interferência do ^{153}Sm como uma função do tempo de decaimento em virtude de interferência espectral de raios-X do ^{239}Pu . Para realizar esse estudo foram irradiados dezoito padrões sintéticos de Sm e U no reator IEA-R1. Os fatores de interferência foram determinados experimentalmente para diferentes tempos de decaimento a fim de ajustar uma função/curva teórica para os dados experimentais. Ao final será introduzido uma nova possibilidade de determinação do fator de interferência para o ^{153}Sm utilizando medidas em coincidência gama-gama que apresenta a possibilidade de eliminar as interferências dos raios-X do ^{239}Pu .

1. INTRODUÇÃO

A Análise por ativação Neutrônica (NAA) é uma técnica analítica empregada na determinação de diversos elementos em diferentes tipos de matrizes e constitui uma das mais importantes aplicações do reator nuclear IEA-R1. No entanto, em amostras de origem geológica, que geralmente possuem U em sua composição, a determinação de alguns elementos pode ser afetada quando o radioisótopo utilizado nas análises é também formado pelo pela fissão do ^{235}U . A magnitude dessa interferência depende da razão de fluxo de nêutrons epitérmicos e térmicos, que é um parâmetro que característico de cada reator (e que também sofre variações função da posição de irradiação).

A determinação do Sm por NAA é realizada utilizando o radioisótopo ^{153}Sm que também é um produto de fissão do ^{235}U , e, portanto, deve ser determinado um fator de interferência para esse elemento para obtenção de melhores resultados analíticos.

A determinação do Sm torna-se um caso mais complexo, porque o radioisótopo ^{153}Sm também sofre interferência de raios-X do ^{239}Pu , produzido pela captura neutrônica do ^{238}U . Além do mais, essa interferência de raios-X varia com o tempo de decaimento, pois as meias-vidas envolvidas na produção e decaimento do ^{239}Pu é diferente da meia-vida do ^{153}Sm .

A determinação de fatores de interferência para o ^{153}Sm tem sido amplamente estudada na literatura [1-5], no entanto não foi encontrado nenhum estudo que considere a interferência dos raios-X do ^{239}Pu .

Nesse trabalho será apresentado um método alternativo para a determinação de um *fator de interferência dependente do tempo* de decaimento que considera a interferência dos raios-X do ^{239}Pu para ser aplicado na determinação de Sm por NAA em amostras com altos teores de U.

1.1 Fator de Interferência de Produtos de Fissão do U

O fator de interferência de produtos de fissão do U (F) é definido como a razão entre a atividade específica do radionuclídeo formado pela fissão do ^{235}U e a atividade específica do radionuclídeo utilizado na NAA:

$$F_x = \frac{A_U^x / m_U}{A_x / m_x} \quad (1)$$

Onde, m_X e m_U são as massas do elemento de interesse e do U, respectivamente; A_U^X e A_X são as atividades induzidas pela fissão do U e pela reação n,γ do elemento que será determinado.

O fator de interferência determinado por meio da Equação 1 é denominado na literatura como “fator de interferência experimental” [6-7], e pode ser obtido preparando padrões de U e do elemento de interesse com massas conhecidas, irradiando junto estes padrões e utilizando um sistema de aquisição apropriado para a medida de atividade induzida nestes padrões.

As atividade induzidas A_U^X e A_X (na Equação 1) podem ser calculadas usando valores experimentais dos fluxos de nêutrons térmicos e epitérmicos (ϕ_{te} e ϕ_{ep} , respectivamente), utilizando as Equações 2 e 3:

$$A_U^X = \frac{m_U \cdot a_{235U} \cdot N_A \cdot f_X \cdot I' \cdot \varepsilon}{M_U} \cdot \left(\sigma_{th}^{U235(n,f)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{U235(n,f)} \cdot \phi_{ep} \right) \cdot \left(1 - e^{-\lambda X \cdot t_i} \right) \quad (2)$$

$$A_X = \frac{m_X \cdot a_X \cdot N_A \cdot f_X \cdot I' \cdot \varepsilon}{M_X} \cdot \left(\sigma_{th}^{X(n,\gamma)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{X(n,\gamma)} \cdot \phi_{ep} \right) \cdot \left(1 - e^{-\lambda X \cdot t_i} \right) \quad (3)$$

Onde os índices X e U referem-se ao elemento de interesse e U, respectivamente; M é o peso atômico; a é a abundância isotópica; N_A é a constante de Avogadro; f é o rendimento de fissão cumulativo; I' é a intensidade da transição gama; ε é a eficiência de detecção; $\sigma_{th}^{U235(n,f)}$ e $\sigma_{ep}^{U235(n,f)}$ são as seções de choque térmica e epitérmica, respectivamente; λ é a constante de decaimento do radioisótopo; $\sigma_{te}^{X(n,\gamma)}$ e $\sigma_{ep}^{X(n,\gamma)}$ são as seções de choque para captura de nêutrons térmicos e epitérmicos, respectivamente e t_i é o tempo de irradiação.

A determinação do fator de interferência pode ser realizada *teoricamente* substituindo as Equações 2 e 3 na Equação 1, obtendo-se a seguinte expressão:

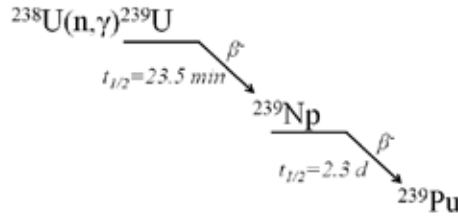
$$F = \frac{M_X \cdot a_{235U} \cdot f_X \cdot \left[\sigma_{th}^{U235(n,f)} + \left(\frac{\phi_{ep}}{\phi_{th}} \right) \cdot \sigma_{ep}^{U235(n,f)} \right]}{M_U \cdot a_X \cdot \left[\sigma_{th}^{X(n,\gamma)} + \left(\frac{\phi_{ep}}{\phi_{th}} \right) \cdot \sigma_{ep}^{X(n,\gamma)} \right]} \quad (4)$$

1.2 Fator de Interferência para o ^{153}Sm .

A determinação da presença de Sm por NAA normalmente é realizada utilizando a transição gama de 103 keV do radioisótopo ^{153}Sm ($t_{1/2} = 46,75\text{h}$) que é formado pela reação n,γ do isótopo ^{152}Sm . No entanto, esse radioisótopo também é formado pela fissão do ^{235}U . A determinação de um fator de interferência para o Sm torna-se mais complexa, pois a transição gama de 103 keV também sofre

interferência espectral de raios-X de 103 keV emitido pela conversão interna da camada $K_{\alpha 1}$ do ^{239}Pu , que é produzido na irradiação do U, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Produção de ^{239}Pu durante a irradiação do U por um fluxo de nêutrons.



Devido à essa interferência adicional de raios-X do ^{239}Pu a Equação 1 precisa ser reescrita para o Sm da seguinte maneira:

$$F_{^{153}\text{Sm}} = \frac{A_U^{^{153}\text{Sm}} + A_{^{239}\text{Np}}^{X\text{Ray}}}{A_{^{153}\text{Sm}}} \cdot \frac{m_{\text{Sm}}}{m_U} = \frac{A_{103\text{keV}}^{\text{total}}}{A_{^{153}\text{Sm}}} \cdot \frac{m_{\text{Sm}}}{m_U} \quad (5)$$

Como a meia-vida do ^{239}Np é maior do que a meia-vida do ^{153}Sm o fator de interferência para o ^{153}Sm aumenta com o tempo de decaimento. Considerando as interferências devido a formação de ^{153}Sm pela fissão do U e os raios-X do ^{239}Pu pode ser determinado *um fator de interferência teórico efetivo* como uma função do tempo de decaimento utilizando a Equação 6:

$$F_{^{153}\text{Sm}}(t_d) = \frac{\overbrace{M_{\text{Sm}} \cdot a_{^{235}\text{U}} \cdot f_{^{153}\text{Sm}}}}_{A = (2,52 \pm 0,12) \times 10^{-5}} \cdot \frac{k_{^{235}\text{U}}^f}{k_{^{152}\text{Sm}}^{(n,\gamma)}} + \frac{\overbrace{I^{X\text{Ray}} \cdot \lambda_{^{239}\text{Np}} \cdot M_{\text{Sm}}}}_{B = (2,33 \pm 0,07) \times 10^{-27}}}{I^\gamma \cdot a_{^{152}\text{Sm}} \cdot N_0} \cdot \frac{N_0^{^{239}\text{Np}} \cdot e^{-t_d \cdot (\lambda_{^{239}\text{Np}} - \lambda_{^{153}\text{Sm}})}}}{k_{^{152}\text{Sm}}^{(n,\gamma)} \cdot (1 - e^{-\lambda_{^{153}\text{Sm}} \cdot t_d})} \quad (6)$$

Onde para simplificação alguns termos relacionados com a fissão do ^{235}U e a ativação do ^{152}Sm foram agrupados:

$$k_{^{235}\text{U}}^f = \sigma_{th}^{U^{235}(n,f)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{U^{235}(n,f)} \cdot \phi_{ep};$$

$$k_{^{152}\text{Sm}}^{(n,\gamma)} = \sigma_{th}^{^{152}\text{Sm}(n,\gamma)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{^{152}\text{Sm}(n,\gamma)} \cdot \phi_{ep};$$

Onde t_d é o tempo de decaimento; $I^{X\text{-ray}}$ é a intensidade absoluta do raio-X emitido pelo ^{239}Pu e $N_0^{239\text{Np}}$ é o número de átomos de ^{239}Np formados após a irradiação. O parâmetro $N_0^{239\text{Np}}$ é uma função do tempo de irradiação e pode ser calculado pela Equação 7.

$$N_0^{239\text{Np}}(t_i) = \frac{C = (-1,513 \pm 0,002) \times 10^{25}}{m_U \cdot a_{238U} \cdot N_A} \cdot k_{238U}^{(n,\gamma)} \cdot \left[\lambda_{239\text{Np}} \cdot \left(1 - e^{-\lambda_{239U} \cdot t_i} \right) \cdot \lambda_{239U} \cdot \left(1 - e^{-\lambda_{239\text{Np}} \cdot t_i} \right) \right] \quad (7)$$

Onde:

$$k_{238U}^{(n,\gamma)} = \sigma_{th}^{238U(n,\gamma)} \cdot \phi_{th} + \sigma_{ep}^{238U(n,\gamma)} \cdot \phi_{ep}$$

Utilizando os parâmetros nucleares presentes na Tabela 1 e conhecendo-se a razão entre fluxo de nêutron epitérmicos e térmicos é possível determinar um fator de *interferência teórico efetivo* (que considera também a interferência de raios-X do ^{239}Pu) dependente do tempo por meio da Equação 6.

Tabela 1 – Parâmetros nucleares utilizados no cálculo do fator de interferência do Sm

Reação nuclear	Abundância Isotópica [8]	Massa Atômica	Seção de choque para captura de nêutrons térmicos (bar) [9]	Seção de choque para captura de nêutrons epitérmicos (bar) [9]	Rendimento de fissão cumulativo [10]	Meia-Vida [11]
$^{152}\text{Sm}(n,\gamma)^{153}\text{Sm}$	0,267	150,36	206 (6)	2970 (100)	0,001477	1,92855(5)
$^{239}\text{Np}(n,\gamma)^{240}\text{Np}$	-	-	68 (10)*	455*	-	2,356 (3)
$^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$	0,992745	238,029	2,680 (19)	277 (3)	-	0,01629(3)
$^{235}\text{U}(n,f)$	0,0072	238,029	582	275	-	

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação de Padrões Sintéticos

Padrões sintéticos oriundos da empresa Spex Certiprep foram diluídos em água purificada, em seguida, foram pipetados 50 μL dessas soluções em papel filtro Whatman N° 40, que foram posteriormente secados em temperatura ambiente em um dissecador por um período de 24 h. As massas de Sm e U foram (em nano gramas) de 10010 ± 20 e 10030 ± 203 .

2.2. Preparação dos Monitores de Fluxo

Foi utilizada a técnica da razão de Cádmiu para determinação do fluxo de nêutrons epitérmicos e térmicos. Irradiou-se uma liga de Al-Au certificada (IRMM-530R) com 0,1% de Au. Essas ligas tinham massas de aproximadamente 3,5 mg e foram previamente higienizadas utilizando álcool isopropílico.

2.3. Irradiações

Foram realizadas um total de dezoito irradiações dos padrões de Sm e U para a determinação dos fatores experimentais por um período de oito horas na posição 14b prateleira 3 do reator IEA-R1. Os padrões sintéticos foram irradiados dentro de um mesmo dispositivo de irradiação e as medidas se iniciaram com aproximadamente quatro dias de decaimento após a irradiação.

Foram realizadas oito irradiações dos monitores de fluxo por um período de quatro horas mantendo-se a mesma posição de irradiação dos padrões sintéticos.

2.4. Medição das Atividades

A espectroscopia gama dos padrões sintéticos foi realizada utilizando um detector de germânio hiperpuro (HPGe) acoplados à um processador digital de espectro DSA1000, ambos da Canberra. Os valores de incertezas e taxas de contagens (cps) utilizados nas determinações dos fatores de interferência foram fornecidos pelo software Gennie 2000 versão 3.1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

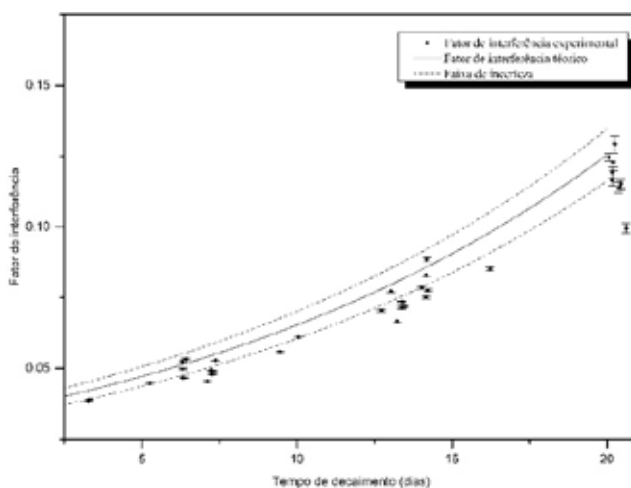
Os valores obtidos para o fator de interferência experimental sofreram variação de $0,0384 \pm 0,003$ (com três dias de decaimento) até $0,123 \pm 0,003$ (para vinte dias de tempo de decaimento), esse fato mostra a magnitude da interferência dos raios-X do ^{239}Pu .

Foram obtidos os valores de $(5,37 \pm 0,39) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para o fluxo de nêutrons térmicos e $(6,93 \pm 0,58) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para nêutrons epitérmicos. Com esses valores foi calculado o fator de *interferência efetivo dependente do tempo de decaimento* utilizando a Equação 6.

Na Figura 2 são apresentados os *fatores de interferência experimentais* determinados para diferentes tempos de decaimento (pontos) e a curva dos valores calculados teoricamente utilizando a Equação 6.

Os resultados apresentados na Figura 2 indicam que os valores obtidos pelas duas metodologias apresentam concordância entre si considerando os erros envolvidos nas medidas. A faixa de incerteza obtida para o fator de *interferência teórico efetivo* foi maior do que as incertezas dos fatores determinados experimentalmente em virtude do número de variáveis utilizados nos cálculos e também em virtude dos elevados valores de desvio padrão relativo obtidos para os fluxos de nêutrons epitérmicos e térmicos.

Figura 2 – Fatores de interferência obtidos para o ^{153}Sm em função do tempo de decaimento.



É importante ressaltar que o fator de interferência teórico obtido com a Equação 4 (método tradicional) não considera a interferência de raios-X do ^{239}Pu , e portanto, não sofre variação com o tempo de decaimento e o valor obtido por essa metodologia foi de $(6,03 \pm 0,66) \times 10^{-5}$, enquanto o valor obtido experimentalmente para três dias decaimento foi de $0,0384 \pm 0,003$, ou seja, o fator de interferência experimental para esse tempo de decaimento é aproximadamente seiscentas vezes maior do que o calculado teoricamente pelo método tradicional, mostrando que a maior parte da interferência é proveniente dos raios-X do ^{239}Pu .

3.1. Perspectivas de Trabalhos Futuros

Durante o período de 2014 até 2018 foi desenvolvido no laboratório de Física Nuclear Aplicada localizado no prédio do reator IEA-R1 um sistema de aquisição em coincidência gama-gama digital composto por dois detectores HPGe e um digitalizador v1724 da marca CAEN. Medidas em coincidência gama-gama apresentam a capacidade de eliminar o problema de interferência dos raios-X do

^{239}Pu porque são apenas registrados eventos que cheguem em ambos os detectores em um intervalo de tempo muito curto.

O ^{153}Sm apresenta um decaimento em cascata gama cujas energias envolvidas são de 69 e 103 keV e probabilidade de 1,44%, apesar da baixa probabilidade foi possível detectar essa cascata em medidas preliminares com o sistema desenvolvido. Essas medidas preliminares apontam para a possibilidade de determinação de um fator de interferência experimental para o ^{153}Sm sem interferência dos raios-X do ^{239}Pu utilizando espectroscopia em coincidência gama-gama.

4. CONCLUSÕES

Verificou-se nesse trabalho que o fator de interferência para o ^{153}Sm aumenta com o tempo de decaimento devido aos raios-X do ^{239}Pu , portanto o fator de interferência teórico obtido pela Equação 4 não pode ser aplicado no caso do ^{153}Sm . Além do mais, a interferência oriunda dos raios-X do ^{239}Pu é maior do que interferência produzida pelo ^{153}Sm formado pela fissão do U, portanto, um *fator de interferência efetivo* para o ^{153}Sm deve considerar essa questão.

O *fator de interferência teórico dependente do tempo de decaimento* proposto nesse estudo forneceu valores similares aqueles obtidos pelas medidas experimentais, indicando que essa metodologia (utilizando a Equação 6) pode ser aplicada para determinação de um fator de *interferência efetivo* e correção na concentração de Sm por NAA em amostras com altos teores de U.

As medidas preliminares em coincidência gama-gama encorajam um estudo mais detalhado para eliminação de interferência dos raios-X do ^{239}Pu na determinação de um fator de interferência para o ^{153}Sm .

REFERÊNCIAS

1. LANDSBERGER, S. Spectral interference from uranium fission in neutron activation analysis. *Chemical Geology*, v. 57, p. 415-421, 1986.
2. LANDSBERGER, S.; SIMMONS, A. Quantification of uranium, thorium and gadolinium spectral interferences in instrumental neutron activation analysis of samarium. *Chemical Geology*, v. 62, p. 223-226, 1987.
3. AL-JOBORI, I.S. M.; AL-ATIA, M. J.; HUSSIEN, A.K. INAA of Zr, La, Ce and Nd in geological samples in the presence of different uranium concentrations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 139, p. 31-36, 1990.

4. TSHIASHALA, M. D. Instrumental neutron activation analysis in geochemistry: emphasis on spectral and uranium fission products interferences. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 265, p. 511-514, 2005.
5. PARK, K. S. *et al.* Interference in neutron activation analysis of rocks by uranium fission. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 168, p. 153-161, 1993.
6. LASCOCK, M. D. *et al.* Correcting for uranium fission in instrumental neutron activation analysis of high-uranium rocks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 99, p. 121-131, 1986.
7. AL-JOBORI, S. M.; AL-ATIA, M. J.; HUSSIEN, A. K. INAA of Zr, La, Ce and Nd in geological samples in the presence of different uranium concentrations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 139, p. 31-36, 1990.
8. FIRESTONE, R. B. *Table of isotopes*. New York: Wiley-Interscience, 1996.
9. MUGHABGHAB, S. F. *Thermal neutron capture cross sections resonance integrals and g-factors*. Upton, New York: International Nuclear Data Committee, 2003.
10. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. International Nuclear Data Committee. Fission yields data table. Cumulative fission yields. *In: Handbook of nuclear data for safeguards: database extensions, August 2008*. 124 p. Disponível em: <http://www-nds.iaea.org/sgnucdat/c3.htm>. Acesso em: 8 nov. 2019.
11. LABORATOIRE NATIONAL HENRI BECQUEREL. Recommended data. Disponível em: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/chartNuc.jsp> . Acesso em: 8 nov. 2019.

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, U, TH E OUTROS ELEMENTOS TRAÇO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA ESTUDO DAS ROCHAS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ

Leila S. Marques¹, Ana Maria G. Figueiredo²

¹Departamento de Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas- USP
Rua do Matão, 1228
05508-000 São Paulo – SP
leila.marques@usp.br

² Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP

RESUMO

Apresentam-se os resultados de uma colaboração de mais de trinta anos entre o grupo de Geotermia e Geofísica Nuclear do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP e o Laboratório de Análise por Ativação com

Nêutrons do IPEN-CNEN/SP, para o estudo de diferentes amostras de rochas extrusivas e intrusivas da Província Magmática do Paraná (PMP), utilizando a Análise por Ativação com Nêutrons como técnica analítica. Estes estudos contribuíram muito para o conhecimento dos processos petrogenéticos envolvidos nesse importante magmatismo, e foram essenciais para o entendimento do processo de separação América do Sul- África. Esta frutífera colaboração resultou em trabalhos publicados em revistas nacionais e internacionais, e na formação de alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado.

1. INTRODUÇÃO

A ruptura de continentes está geralmente associada a expressivos processos vulcânicos que modificam a estrutura e composição química da litosfera continental. Há vários registros, muito bem documentados, desses eventos, os quais originaram grandes províncias ígneas, que são caracterizadas por: a) cobrir com lava grandes áreas (superiores a $5 \times 10^4 \text{ km}^2$); b) apresentar enorme volume de rochas extrusivas (geralmente basálticas) (acima de $1 \times 10^5 \text{ km}^3$); c) ter altas taxas de efusão, com duração de máximo 50 Ma (mais frequentemente inferiores a 5 Ma) e d) apresentar atividade de natureza intrusiva associada, que pode ser na forma de soleiras e/ou de enxames de diques máficos.

O estudo de províncias de basaltos continentais, bem como dos processos geodinâmicos que originaram essas manifestações, tem sido tema intensamente debatido na literatura nacional e internacional. Como resultado dessas investigações, foram propostos diferentes modelos para explicar a origem dessas províncias, sendo que até o presente momento não existe um consenso sobre a sequência dos processos tectônicos e sua associação à ocorrência de zonas de fraqueza na litosfera e à presença de grandes anomalias térmicas (plumas mantélicas). A participação de diferentes componentes mantélicos (litosféricos e/ou astenosféricos) no magmatismo é ainda um assunto de grande discussão na literatura recente.

Nesse contexto, a Província Magmática do Paraná (PMP) é muito importante por constituir uma das maiores manifestações de basaltos continentais do mundo. Esse magmatismo precedeu a separação continental América do Sul – África, ocorrendo na forma de intenso vulcanismo na Bacia do Paraná (volume da ordem de 700.000 km^3), associado a uma expressiva atividade ígnea de caráter intrusivo, representada por soleiras, que se situam principalmente na parte nordeste da província, e pelos enxames de diques do Arco de Ponta Grossa, de Florianópolis (Ilha de Santa Catarina e área continental adjacente), do Espinhaço Meridional (MG) e da Serra do Mar (Vale do Paraíba e região costeira dos Estados de São Paulo e

Rio de Janeiro [por exemplo, 1-7]. Embora muitos estudos tenham sido realizados na PMP, existe ainda uma grande controvérsia sobre os processos envolvidos na gênese dessas rochas.

Os Elementos Terras Raras (ETR) e outros traço incompatíveis, como U, Th, Ta e Hf, servem como importantes traçadores dos processos atuantes durante a geração e evolução dos magmas. A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) tem sido usada como uma ponderosa ferramenta nesses estudos, devido à sua alta exatidão e precisão na determinação desses elementos, permitindo a análise de concentrações da ordem de mg kg^{-1} a ng kg^{-1} , sem necessidade de ataque químico da amostra.

Este trabalho tem por objetivo apresentar o resultado de uma colaboração de mais de 30 anos entre o grupo de Geotermia e Geofísica Nuclear do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP e o Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN-CNEN/SP, utilizando a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons para a análise de diferentes amostras de rochas extrusivas e intrusivas da PMP. Estes estudos contribuíram muito para o conhecimento dos processos petrogenéticos envolvidos nesse importante magmatismo. Esta frutífera colaboração resultou em trabalhos publicados em revistas nacionais e internacionais, e na formação de alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado.

2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

A metodologia de análise por ativação requer amostras pulverizadas a uma granulometria inferior a 100 mesh. O processo de moagem, que é uma etapa bastante cuidadosa para evitar processos de contaminação da amostra, foi sempre realizado na sala de preparação de amostras do Laboratório de Geofísica Nuclear do Departamento de Geofísica, utilizando um moinho de ágata mecânico e peneiras de aço inoxidável para o controle da granulometria.

Para a irradiação, cerca de 100 mg de cada amostra pulverizada foi acondicionada em envelopes de papel alumínio comercial ou em cápsulas de polietileno. Materiais de referência geológicos internacionais certificados foram utilizados como padrão para os cálculos de concentração por meio de análises comparativas. As alíquotas, consistindo de amostras e padrões, foram submetidas à irradiação sob um fluxo da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por períodos que variaram de 16 (ativação térmica) a 24 (ativação epitérmica) horas.

As medidas da atividade gama induzida foram iniciadas cerca de cinco dias após o término da ativação, sendo que a duração de cada contagem variou

entre 50 e 200 minutos. Para a determinação dos elementos traço anteriormente citados, foi necessário efetuar pelo menos três séries de medidas, duas delas em alíquotas ativadas com nêutrons epitérmicos e uma naquelas irradiadas com nêutrons térmicos.

3. HISTÓRICO E PRINCIPAIS RESULTADOS ALCANÇADOS

Conforme mencionado, as primeiras pesquisas realizadas na PMP através da cooperação científica entre o IAG e o IPEN foram iniciadas no início da década de 1980, sendo que até então a província tinha sido muito pouco investigada. Por causa dessa parceria, no âmbito de dois projetos de mestrado [8,9], foi possível determinar as concentrações de ETR e outros elementos traço nos derrames da PMP, algo inédito naquela época, já que esse tipo de análise só era realizado no exterior. Os resultados desses trabalhos foram apresentados em vários congressos nacionais e internacionais e também publicados em dois periódicos de grande relevância na área [10,11].

Entre meados da década de 1980 e início da década de 1990, os estudos dos derrames da PMP se intensificaram, sendo que a determinação de terras raras e outros elementos incompatíveis foram fundamentais para verificar que as rochas são divididas em diferentes grupos (magmas-tipo), os quais não ocorrem de modo aleatório na província. A região norte da PMP é caracterizada pela presença de basaltos com concentrações relativamente altas de TiO_2 ($> 2\%$), P_2O_5 , terras raras leves e alguns outros elementos traço incompatíveis (Ba, Rb, U, Th, Ta e Hf). Associadas a esses basaltos ocorrem, de modo bem subordinado, rochas ácidas que são denominadas como tipo Chapecó. A região sul é dominada por basaltos e andesitos basálticos com teores relativamente baixos de TiO_2 ($> 2\%$), P_2O_5 e elementos traço incompatíveis (incluindo terras raras leves), os quais são associados em campo a rochas ácidas denominadas do tipo Palmas. Essa provincialidade geoquímica foi atribuída a grandes heterogeneidades no manto litosférico subcontinental.

Os dados ainda mostraram que, contrariamente ao observado nos derrames da região norte, as rochas básicas, intermediárias e ácidas Palmas sofreram processos significativos de contaminação crustal, evidenciados pelas maiores concentrações de elementos fortemente incompatíveis, como terras raras leves, U, Th e Ta. Esse estudo resultou em uma tese de doutorado [12], publicação de um capítulo de livro [13] e publicação de resumos vários em anais de congressos.

Paralelamente ao estudo da PMP foram realizados trabalhos de determinação de vários elementos traço em diferentes materiais geológicos de referência, como o basalto BB-1 e granitos GB-1 e GS-N, que resultaram em várias apresentações em eventos científicos realizados no Brasil e no exterior (com publicações de resumos e resumos expandidos), como também publicações em periódicos nacionais e internacionais [14-16].

A partir da década de 1990 as pesquisas foram ampliadas, passando a abranger as rochas intrusivas da PMP, que ocorrem como soleiras nos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Paraná, cujo estudo foi realizado no âmbito de duas dissertações de mestrado [17,18], com a publicação de vários resumos em anais de eventos científicos. O estudo das rochas das soleiras de São Paulo e Minas Gerais revelou grande semelhança com os derrames que também ocorrem na mesma região e que a cristalização fracionada foi o processo responsável pela variabilidade composicional observada.

Os derrames basálticos situados na borda norte-noroeste da província (SP, MG e GO), que haviam sido pouco investigados nos estudos anteriores, foram alvo de novos estudos de uma tese de doutorado [19], projetos de iniciação científica e/ou trabalhos de conclusão do curso de graduação em Geofísica [20,21] e publicações de artigos em revistas de impacto na área de Geociências [5,6]. Os resultados químicos, aliados a dados isotópicos, permitiram propor um novo modelo para a geração dos basaltos da PMP, no qual o processo de fusão ocorreu em manto afetado por metassomatismo, devido a antigos processos de subducção e fechamento de paleo-oceanos, que resultaram na amalgamação do Gondwana Ocidental.

Ainda com relação às rochas intrusivas, foram realizadas análises em rochas dos enxames de diques de Florianópolis, da Serra do Mar, cujos resultados constituíram uma tese de livre docência [4]. Análises adicionais em rochas desses dois enxames, como também naquele do Espinhaço Meridional, envolveram três alunos de graduação em projetos de iniciação científica, resultando em um trabalho de conclusão de curso [22], uma dissertação de mestrado [23], e vários resumos e resumos científicos em eventos científicos. Atualmente, uma mestranda está investigando os diques de baixo TiO₂, raros no Enxame da Serra do Mar, com ocorrência na região de Nova Friburgo (RJ).

Os resultados das análises de mais de sessenta amostras do Enxame de Florianópolis foram publicados recentemente em periódico internacional importante na área de Geociências [7] e mostraram que a grande maioria das rochas são básicas e apresentam altas concentrações de titânio (TiO₂ > 3%), com características semelhantes aos derrames do tipo Urubici. As determinações de terras

raras e outros elementos traço incompatíveis foram essenciais para mostrar, que diferentemente dos derrames, uma grande parte dos diques sofreu intenso processo de contaminação com as rochas encaixantes da crosta continental. Além disso, os dados mostram que o manto que originou essas rochas sofreu metassomatismo com componentes carbonatíticos, o que também havia sido verificado para os diques do Espinhaço Meridional.

4. CONCLUSÕES

A cooperação entre o IAG e o IPEN promoveu grande avanço no conhecimento científico da Província Magmática do Paraná, fundamental para entender como foi o processo de separação América do Sul – África, importante na exploração dos recursos minerais das bacias marginais da região sul e sudeste do Brasil.

Embora a PMP tenha sido o alvo principal dessa colaboração, cabe destacar que rochas formadas em outros ambientes geológicos foram também analisadas em projetos iniciação científica e de conclusão de curso [24]. Publicações de resumos expandidos em anais de eventos científicos e em periódicos internacionais foram também efetuadas [por exemplo, 25-28].

Além dos grandes avanços científicos proporcionados por esta longa parceria, a capacitação de recursos humanos em nível de graduação, mestrado e doutorado, em uma área ainda carente de profissionais, constitui um grande legado para a sociedade brasileira.

AGRADECIMENTOS

Fapesp, CNPq e Capes, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, F. F. M. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozoico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 16, n. 4, p. 325-349, 1986.
2. PICCIRILLO, E. M.; MELFI, A. J. *The mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), 1988. 600 p.

3. PEATE, D.W. The Paraná-Etendeka province. *In*: MAHONEY, J. J.; COFFIN, M. (eds.). *Large igneous provinces: continental, oceanic, and planetary food volcanism*. Washington, DC: American Geophysical Union, 1997 (Geophysical Monograph Series, v. 100, p. 217-245). Disponível em: <https://doi.org/10.1029/GM100p0217>.
4. Marques, L. S. *Geoquímica dos diques toleíticos da costa sul-sudeste do Brasil: contribuição ao conhecimento da Província Magmática do Paraná*. 2001. 86 p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2001.
5. ROCHA-JÚNIOR, E.V.; PUCHTEL, I. S.; MARQUES, L.S. *et al.* Os isotope and highly siderophile element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, v. 337-338, p. 164-173, 2012.
6. ROCHA-JÚNIOR, E.V.; MARQUES, L. S.; BABINSKI, M. *et al.* Sr-Nd-Pb isotopic constraints on the nature of the mantle sources involved in the genesis of the high-Ti tholeiites from northern Paraná continental flood basalts (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, v.46, p. 9-25, 2013.
7. Marques, L. S.; DE MIN, A.; ROCHA-JÚNIOR, E.V. *et al.* Elemental and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of the Florianópolis dyke swarm (Paraná Magmatic Province): crustal contamination and mantle source constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 355, p. 149-164, 2018.
8. MARQUES, L. S. *Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos traços determinados em rochas vulcânicas da Bacia do Paraná*. 1983. 172 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Astronômico e Geofísico (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1983.
9. SOUSA, M. A. *Distribuição de elementos traços no perfil Guatá-Bom Jardim da Serra, Formação Serra Geral*. 1983. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto Astronômico e Geofísico (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1983.
10. ATALLA, L. T.; MANTOVANI, M. S. M.; MARQUES, L. S.; SOUSA, M. A. Determinação de Terras Raras e outros elementos traços em rochas através de análise por ativação neutrônica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 57, n. 1, p.19-33, 1985.
11. MANTOVANI, M. S.; MARQUES, L. S.; SOUSA, M. A. *et al.* Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Parana Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (Southern Brazil). *Journal of Petrology*, v. 26, n. 1, p.187-209, 1985.

12. MARQUES, L. S. *Caracterização geoquímica das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná: implicações petrogenéticas*. 1988. 175 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto Astronômico e Geofísico (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1988. 175p.
13. MARQUES, L. S.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M. B. A. Geoquímica analítica dos Elementos Terras Raras: aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica. *In: FORMOSO, M. L. L.; NARDY, L. V. S.; HARTMANN, L. A. (eds.). Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*. Rio de Janeiro: CPRM/DNPM: Sociedade Brasileira de Geoquímica (SBGq), 1989. p. 15-20.
14. FIGUEIREDO, A. M. G.; SAIKI, M.; MARQUES, L. S. Determination of rare earth elements, U and Th in the standard rock GS-N by Neutron Activation Analysis. *Inorganica Chimica Acta*, v. 140, n. 2, p. 285-287, 1987.
15. Figueiredo, A. M. G.; MARQUES, L. S. Determination of rare earths and other trace elements in the Brazilian Geological Standards BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis. *Geochimica Brasiliensis*, n. 3, n. 1, p. 1-8, 1989.
16. Vasconcellos, M. B. A.; Figueiredo, A. M. G.; MARQUES, L. S.; SAIKI, M.; ARMELIN, M. J. A. Neutron activation analysis applied to the study of the composition of Brazilian geological samples. *Geochimica Brasileira*, v. 4, n. 2, p. 125-137, 1990.
17. ROCHA-JÚNIOR, E. V. *Comportamento de terras raras e outros elementos-traço em soleiras e derrames da região norte-nordeste da Província Magmática do Paraná*. 2006. 95 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006. DOI: 10.11606/D.14.2006.tde-15092006-142033.
18. GALDINO, L. *CALFRAC: programa que quantifica o processo de cristalização fracionada e sua aplicação ao estudo de soleiras da Bacia do Paraná (Estado do Paraná)*. 2010. 105 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010. DOI: 10.11606/D.14.2010.tde-03012011-135433.
19. ROCHA-JÚNIOR, E.V. *Sistemática isotópica de Os-Nd-Pb-Sr e geoquímica de elementos traço litófilos e siderófilos de basaltos da Província Magmática do Paraná*. 2010. 153 p. Tese (Doutorado em Geofísica e Tectônica Global) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010. DOI: 10.11606/T.14.2011.tde-02022011-203512.

20. DINIZ, L. D. *Determinação de elementos-traço em derrames basálticos do norte da Província Magmática do Paraná: aplicação da técnica de ativação neutrônica*. 2006. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.
21. GABIOLI, L. J. *Determinação de terras raras e outros elementos-traço em derrames basálticos e corpos intrusivos da Província Magmática do Paraná: contribuição para o conhecimento da gênese dessas rochas* 2006. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.
22. VICENTINI, C. M. *Caracterização geoquímica dos diques subalcalinos mesozoicos da Serra do Mar*. 2013. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013.
23. VICENTINI, C. M. *Caracterização geoquímica e isotópica (Sr-Nd-Pb) dos litotipos subalcalinos diferenciados do Enxame da Serra do Mar*. 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/D.14.2019.tde-05062018-110939.
24. SILVA, H. S. B. *Determinação de terras raras e outros elementos-traço em rochas dos Grupos Bauru e Caiuá da Bacia do Paraná: aplicação do método de ativação com nêutrons*. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.
25. MELFI, A. J.; FIGUEIREDO, A. M. G.; KRONBERG, B. I.; DOHERTY, W. D.; MARQUES, L. S. REE mobilities during incipient weathering of volcanic rocks of the Paraná Basin, Brazil. In: GEOCHEMISTRY OF THE EARTH'S SURFACE AND OF MINERAL FORMATION II INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 2-8 jul. 1990, Aix-en-Provence/France. *Abstracts [...]*, 1990. *Chemical Geology*, v. 84, n. 1-4, p. 375-376, 1990.
26. BRITO, C. M.; MELFI, A. J.; BELLINI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; MARQUES, L. S. *et al.* Unmetamorphosed Late Proterozoic mafic dykes of Salvador (Bahia State, Brazil): geochemistry, petrology and Sr-Nd isotopes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAFIC DYKES, 1991. *Extended Abstracts [...]*, 1991. p. 71-75.

27. BRITO, C. M.; BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; MARQUES, L. S. *et al.* Diques máficos não-metamorfisados proterozoicos da região de Salvador-BA: geoquímica, petrologia e isótopos de Sr-Nd In: II SIMPÓSIO SOBRE O CRATON DO SÃO FRANCISCO: EVOLUÇÃO TECTÔNICA E METALOGENÉTICA, 22-31 ago. 1993, Salvador-Bahia. *Anais [...]*, Bahia: Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Bahia; Sergipe: Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, 1993. p. 119-123.
28. BELLIENI, G.; PETRINI, R.; PICCIRILLO, E. M. *et al.* Petrogenesis and tectonic significance of the Late Proterozoic unmetamorphosed mafic dyke swarms from the Salvador area (NE Brazil). *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, v. 173, n. 3, p. 327-350, 1998.

AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS LÍQUIDAS PARA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Luiz F. L. Teixeira

Laboratório de Radiometria Ambiental – Centro de Metrologia das Radiações – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
lfteixeira@ipen.br

RESUMO

A análise por ativação neutrônica de amostras líquidas pode apresentar diversos contratempos durante a etapa de irradiação: a amostra pode vazar do suporte de amostra causando perda de massa, levando a resultados não confiáveis. Uma forma de evitar esta situação é estabelecer um método de preparo da amostra que elimine a fase aquosa, permanecendo apenas a fase sólida no suporte de amostra. O método proposto neste trabalho utiliza um suporte de amostra de polipropileno moldado no formato de copo, onde a amostra é aquecida por uma lâmpada infravermelha para evaporar a fase líquida. Este método de preparo foi avaliado para a determinação de urânio e tório utilizando amostras do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) fornecidas pelo Instituto de Radioproteção

e Dosimetria (IRD/CNEN). Os resultados obtidos são considerados satisfatórios dentro do critério de avaliação do PNI.

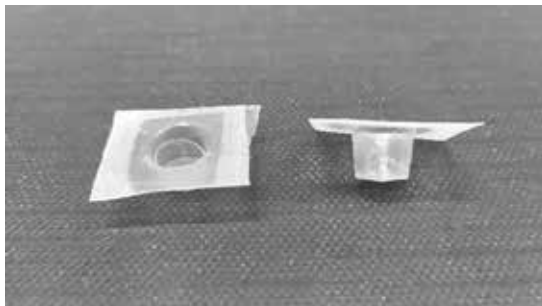
1. INTRODUÇÃO

A análise por ativação neutrônica (AAN) é uma técnica analítica muito versátil. Esta técnica tem como princípio a conversão de elementos estáveis em radionuclídeos instáveis, por meio de reações nucleares causadas por um bombardeamento de nêutrons. Os radionuclídeos instáveis produzidos possuem características únicas, como constante de decaimento, tipo de radiação emitida e sua respectiva energia, que possibilitam sua caracterização e quantificação, por meio da espectrometria gama, possibilitando a análise simultânea de diversos radionuclídeos. Além disso, a AAN não necessita que as amostras sejam submetidas a processos químicos de separação, eliminando uma fonte de perda dos elementos a serem analisado [1-2]. Portanto, esta técnica se torna uma importante ferramenta para análise de amostras ambientais, onde muitas vezes a complexidade da matriz das amostras são uma dificuldade para se obter resultados confiáveis.

Contudo, a análise de amostras líquidas apresenta alguns contratempos, tanto na etapa de preparação quanto durante a irradiação. Primeiramente, a amostra em estado líquido não deve ser irradiada, uma vez que durante o bombardeamento com nêutrons pode ocorrer o aumento de sua temperatura e formação de gases dentro do suporte de amostra. Isto pode causar o rompimento do suporte de amostra e conseqüentemente a perda de massa de amostra, prejudicando a análise. Para evitar este problema uma solução simples é eliminar a fase aquosa, mantendo apenas a parte sólida no suporte de amostra. Para solucionar esta questão, este trabalho propõe o uso de um suporte de amostra com formato de copo, onde a amostra é adicionada e seca. Desta forma todos os sólidos da amostra ficam depositados no suporte de amostra, evitando qualquer perda de massa.

2. METODOLOGIA

Figura 1 – Suporte de amostra confeccionado com formato de copo.



O suporte de amostra (Figura 1) foi confeccionado aquecendo-se um filme de polipropileno (PP) até que fosse possível moldá-lo no formato de copo, com aproximadamente 1,2 cm de diâmetro e 0,5 cm de profundidade.

A amostra, aproximadamente 0,5 g, foi adicionada ao suporte de amostra e eliminou-se a fase líquida utilizando uma lâmpada infravermelha (Figura 2). Esta etapa foi repetida, quando necessário, até atingir a massa desejada de amostra a ser irradiada. O suporte de amostra foi selado e enviado ao reator IEA-R1 para ser irradiado com um fluxo de nêutrons de aproximadamente $1 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ por 6 horas. Após cinco dias os espectros gama foram obtidos em detectores de germânio hiperpuro (HPGe), contando cada amostra por um período de 3600 s.

Figura 2 – Eliminação da fase líquida da amostra utilizando uma lâmpada de infravermelho.



Para a avaliação de desempenho do método de preparo foram analisadas amostras de urânio e de tório de 3 diferentes rodadas do PNI do IRD/CNEN. Soluções diluídas de urânio e tório preparadas a partir de soluções padrões para

ICP da SPECSOL foram irradiadas juntamente com as amostras e utilizadas como padrões de referência para cada análise.

Para avaliação dos resultados seguiu-se os parâmetros estabelecidos pelo PNI, o qual avalia se o módulo do Desvio Normalizado (D) (Equação 1) é menor do que 3, e se a média dos resultados está dentro do Limite de Controle (LC) (Equação 2) e do Nível de Advertência (NA) (Equação 3) [3-4].

$$|D| = \left| \frac{(X - U)}{\frac{su}{\sqrt{n}}} \right| \quad (1)$$

$$LC = U \pm 3 \cdot \frac{su}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

$$NA = U \pm 2 \cdot \frac{su}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Onde:

D = Desvio Normalizado;

X = Valor médio das análises realizadas; U = Valor de referência da amostra;

su = Desvio padrão do valor de referência;

n = Número de repetições da análise realizada; LC = Limite de Controle;

NA = Nível de Advertência.

3. RESULTADOS

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos para a análise em triplicata das amostras de urânio e tório do PNI das rodadas de agosto de 2017, abril de 2018 e agosto de 2018. Todas as análises apresentaram resultados satisfatórios segundo os parâmetros estabelecidos pelo PNI.

Tabela 1 – Resultados das análises em triplicata das amostras de urânio do PNI, seus respectivos valores de referência e parâmetros de avaliação

Urânio (mg/L)			
	PNI 08/2017	PNI 04/2017	PNI 08/2018
Média das análises (X)	0,060	0,065	0,118
Valor de referência (U)	0,056	0,063	0,121
Desvio padrão da referência (su)	0,008	0,009	0,018
Desvio normalizado (D)	0,79	0,32	0,26
Intervalo do Limite de Controle (LC)	0,070–0,042	0,079–0,047	0,152–0,090
Intervalo do Nível de Advertência (NA)	0,065–0,047	0,073–0,053	0,142–0,100

Tabela 2 – Resultados das análises em triplicata das amostras de tório do PNI, seus respectivos valores de referência e parâmetros de avaliação

Tório (Bq/L)			
	PNI 08/2017	PNI 04/2017	PNI 08/2018
Média das análises (X)	0,140	0,221	0,305
Valor de referência (U)	0,119	0,230	0,300
Desvio padrão da referência (su)	0,018	0,035	0,045
Desvio normalizado (D)	1,99	0,43	0,21
Intervalo do Limite de Controle (LC)	0,150–0,088	0,291–0,169	0,378–0,222
Intervalo do Nível de Advertência (NA)	0,140–0,098	0,270–0,190	0,352–0,248

4. CONCLUSÕES

O novo método de preparo de amostras líquidas para análise por ativação apresentou resultados satisfatórios, segundo os parâmetros do PNI. Sua aplicação com amostras ambientais se apresenta promissora, necessitando a realização de testes com amostras ambientais para avaliar seu desempenho em situações reais. O método deverá ser avaliado para análise de outros radionuclídeos para ampliar sua aplicação.

REFERÊNCIAS

- Greenberg, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. Neutron Activation Analysis: a primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 66, p. 193-241, 2011.
- DAMATTO, S. R. *Radionuclídeos naturais das séries do ²³⁸U e ²³²Th, elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimento da Baixada Santista para a avaliação de áreas impactadas*. 2010. 254 p. Tese (Doutorado em Tecnologia

Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010. DOI: 10.11606/T.85.2010.tde-29082011-104225.

3. NATRELLA, M. G. *Experimental statistics*. Washington DC: National Bureau of Standards Handbook, n. 91, 1963.

4. JARVIS, N. A.; SIU, L. *Environmental radioactivity: laboratory intercomparison studies program: fiscal year 1980-1981. Interim report 1980-81*. Las Vegas: Environmental Protection Agency (EPA), 1981.

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,γ) . 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 homogeneizado. 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 (secção 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: HgI_2 , PbI_2 , TlBr , 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: PbI_2 , TlBr e BiI_3 para o crescimento dos cristais, visando sua aplicação como detector de radiação. Esta metodologia consistiu de: 1) purificação dos sais comerciais (PbI_2 , TlBr e 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 PbI_2 foram quantificados: Ag, Au, Br, Co, K, Mn, Na e W; para TLBr foram quantificados: Ag, Co, Fe e Zn e, para o 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}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 .

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 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.

EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA PROTEÇÃO RADIOLÓGICA NO REATOR IEA-R1

*Toyoda, Eduardo Yoshio; Santos, Eduardo Wilson;
Rodrigues, Vicente; Borbon, Ricardo; Pereira, Edimir S.*

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

RESUMO

O IPEN/CNEN-SP possui um reator de pesquisa denominado reator IEA-R1, em operação desde 1957. Para garantir a operação segura do reator a instituição IPEN/CNEN/SP mantém uma equipe de proteção radiológica constituída de um supervisor de proteção radiológica credenciado pela CNEN e uma equipe de técnicos especializados em proteção radiológica. A equipe atual é a mesma desde 1995, quando o reator iniciou a operação de forma contínua operando de segunda-feira a quarta-feira, totalizando 64 horas contínua, garantindo a segurança dos IOE (Indivíduos Ocupacionalmente Expostos) (1) e contribuindo para que o reator opere de maneira segura minimizando a ocorrência de incidentes. O objetivo desde trabalho é relatar um histórico da atuação da equipe de proteção radiológica e descrever resultados das técnicas utilizadas para minimizar as doses dos IOE.

1. HISTÓRICO

O reator-IEA-R1, por ter mais de cinquenta anos de operação, sofreu várias modificações para se adequar as normas de proteção e segurança nuclear. A partir de 1995 devido a operação contínua a 5 MW alguns sistemas foram trocados ou substituídos e durante estas operações a Equipe de Proteção Radiológica teve envolvida para garantir a segurança dos IOE. Citamos algumas operações em que envolveram maiores riscos:

Introdução de uma válvula automática de segurança na saída da água do primário. Nesta operação foi necessário que um mergulhador entrasse na piscina do Reator para posterior montagem desta válvula (Figura 1);

Figura 1 – Mergulhador dentro da piscina do Reator.



Retirada dos elementos combustíveis queimados e posterior transporte ao Estados Unidos da América (figura 2);

Figura 2 – Transporte de elementos combustíveis queimados.



Substituição do sistema de retratamento da água da piscina do Reator (Figura 3).

Figura 3 – Retirada de resinas e carvão do sistema de retratamento.



A atuação da Proteção Radiológica permitiu que estas operações fossem devidamente planejadas e realizadas com máxima segurança sempre levando em consideração a minimização das doses dos IOE.

No entanto a proteção radiológica tem a função de estar alerta para ajudar a operação do Reator a evitar incidentes que venham a comprometer a segurança do reator e também evitar que os IOE venham a receber doses acima dos limites permitidos pela norma da CNEN [1].

Nestes 62 anos de operação nenhum acidente mais grave aconteceu a ponto de ter que acionar o plano de emergência radiológica do Ipen. Incidentes ocorreram, mais antes que causassem maiores consequências, foram devidamente solucionados com atuação sempre conjunta das equipes de Proteção Radiológica e Operação do Reator. Podemos citar o pior incidente que foi o vazamento de produtos de fissão de um elemento combustível que exigiu uma atuação exemplar dos operadores e equipe de Proteção Radiológica, seja na minimização das doses ou na rápida solução para descobrir que tipo de evento estava ocorrendo.

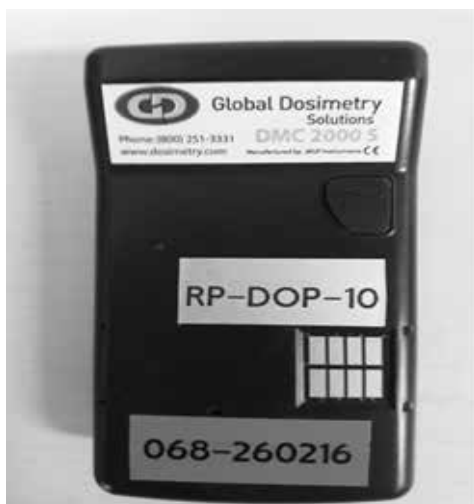
Em relação às doses dos IOE nestes 62 anos de operação o evento mais importante foi a introdução do conceito ALARA (“As Low As Reasonable Achievable”) [2]. Na prática, por meio da implementação do Princípio ALARA as doses de radiação individuais são minimizadas. Além dos limites de dose estabelecidos pelas normas da CNEN, são impostos níveis de controle locais. Para cumprir o princípio ALARA, estabeleceu-se um valor de restrição de dose [3] de 3,0 mSv/ano para os IOE. Para cumprir este valor foi estabelecido um programa de monitoramento individual dos IOEs que permitem a avaliação do cumprimento do valor de restrição de dose e possibilitam fornecer informações a respeito de alterações nos valores de exposição que necessitam medidas corretivas.

2. MÉTODOS UTILIZADOS

Desde o início da operação do Reator todos os IOE sempre foram monitorados individualmente por Dosímetros Termoluminescentes. Os Dosímetros termoluminescentes (TLD) são perante o órgão licenciador CNEN o sistema oficial de dosimetria e são utilizados pelo IOE durante um período de um mês, após este tempo ele é devolvido ao laboratório que determina o valor da dose e emite um relatório. Este relatório fica a disposição da CNEN, do setorem que o IOE trabalha e do serviço de proteção radiológica. Neste relatório de acordo com a norma da CNEN [3] o nível de registro é de 0,2 mSv/mês (a partir de 2019 este valor passou a ser de 0,1 mSv/mês), ou seja, abaixo deste valor os valores não são registrados e são substituído pela letra M. Caso um IOE tenha M nos doze meses do ano o seu valor anual é considerado como zero. Isto gerou um problema para implantação do nível de referência adotado de 3,0 mSv/ano. Caso um IOE recebesse 0,19 mSv nos doze meses do ano a dose anual seria de 2,28 mSv, mas como vimos anteriormente por estar abaixo do nível de registro anual seria computado como zero. Esta situação dificulta a análise das evoluções das doses do IOE abaixo de 2,28 mSv/ano, pois dá a entender que se for computado como zero nenhum procedimento deve ser tomado para evitar que o IOE atinja o valor de 3,0 mSv/ano.

A solução foi introduzir um dosímetro que permitisse obter valores inferiores a 0,2 mSv por mês e que também pudesse servir como dosímetro de alerta, isto é, com função relacionada com a tarefa. Na época foi adquirido um dosímetro eletrônico de fabricação da Eurisys denominado Dosiscard. Atualmente o dosímetro eletrônico é o DMC 2000 S da MGP (Figura 4).

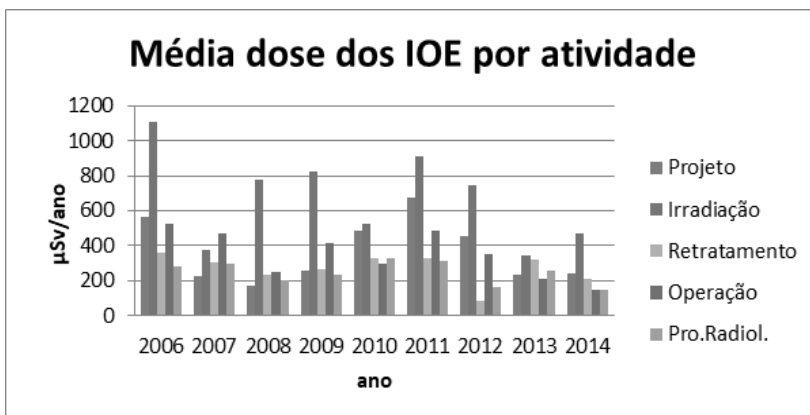
Figura 4 – Modelo de dosímetro MGP.



3. RESULTADO E DISCUSSÃO

O dosímetro eletrônico foi adotado em 2006 e, com isto, pudemos identificar as atividades e os IOE que recebiam as maiores doses de radiação. Foi desenvolvido um trabalho [4] que examina as doses a partir daquela data. As atividades no Reator se dividiam em: operação, manutenção, irradiação, tratamento de água e rotação radiológica. Naquela época grupos de IOE eram responsáveis por cada atividade e algumas atividades eram exercidas por pessoas que não operavam o reator como aqueles ao tratamento de água, operação e a proteção radiológica. Neste primeiro momento o grupo que recebia as maiores dose era o grupo de irradiação. Na Figura 5 é dada a média de dose dos IOE por tarefa referente ao período de 2006 a 2014 quando o reator operou de forma contínua.

Figura 5 – Média da dose dos IOE por tarefa.

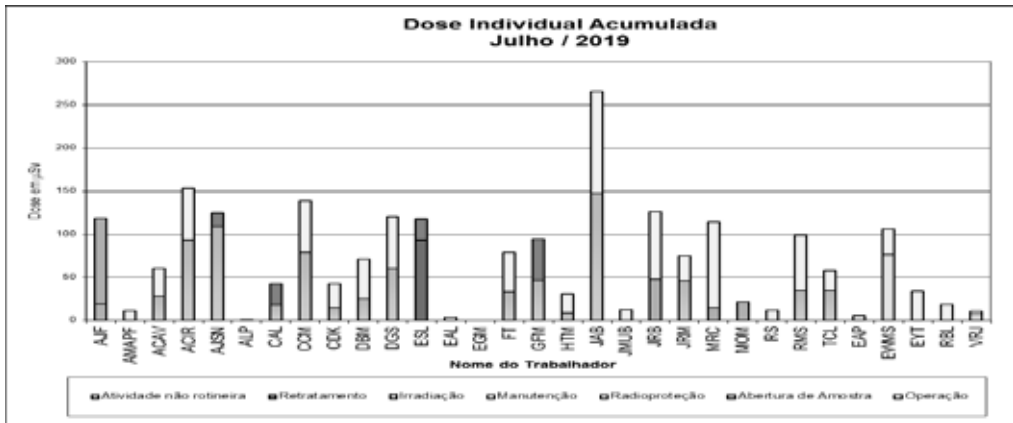


Estudos mostraram que a dose poderia ser dividida se não houvesse pessoas dedicadas a cada atividade. As operações que envolviam as maiores doses como a retirada de amostras tiveram o número de pessoas aumentado, trabalhando em forma de rodízio. Na Tabela 1 é mostrada a distribuição percentual da dose por grupo de trabalho e a Figura 6 mostra a dose individual acumulada em um determinado mês por cada IOE e a contribuição de cada atividade por IOE.

Tabela 1 – Distribuição percentual da dose acumulada em um ano por grupo de trabalho

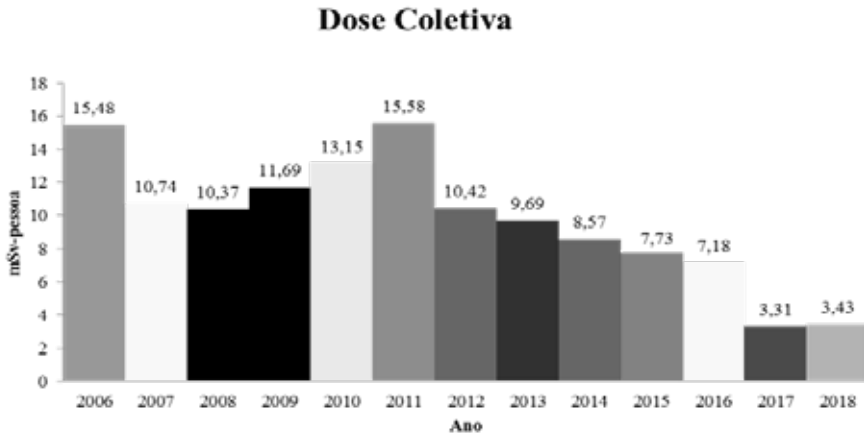
Área de Atividade	Dose (mSv)	Número de pessoas	Dose Média (mSv)	Percentual Médio
Visita	0,16	3	0,05	27%
Operação	1,01	26	0,04	20%
Manutenção	0,00	3	0,00	0%
Radioproteção	0,08	5	0,02	8%
Irradiação	0,77	19	0,04	21%
Retratamento da água	0,09	2	0,05	23%
Atividade não Rotineira	0,04	25	0,00	1%
Total	2,16	NA	NA	100%

Figura 6 – Dose acumulada em um ano.



Na Figura 7 é mostrada a evolução das doses coletivas de 2006 a 2018.

Observamos que a dose coletiva também vem diminuindo desde 2011, mesmo com o aumento da Potência do Reator. Sabemos que o aumento da potência implica no aumento do nível de radiação no saguão da piscina, no entanto devido aos procedimentos adotados pela Supervisão de proteção radiológica este fator não contribuiu para as doses dos IOE.

Figura 7 – Dose Coletiva de 2006 a 2018.

4. CONCLUSÕES

A atuação conjunta entre a operação e equipe de Proteção Radiológica foi fator primordial para garantir a segurança do Reator e garantir que as doses dos IOEs estejam dentro do programa ALARA. Apesar da equipe de Proteção Radiológica não pertencer ao Centro do Reator de Pesquisa (CRPq) o grau de profissionalismo das duas equipes (Operação e Proteção) permitiu a interação e o respeito, principalmente quando o assunto envolve segurança.

A importância do programa de monitoramento e controle total das atividades dos IOEs é fator essencial para que o programa ALARA apresente resultado esperado. A economia e a segurança alcançado pela equipe de Proteção Radiológica do Reator resultou em mais credibilidade e motivou a equipe a perseguir melhorias que viabilize a operação de forma segura e que a sociedade possa se beneficiar desta atividade.

REFERÊNCIAS

- BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Norma CNEN NN-3.01. Resolução CNEN 164 – Diretrizes básicas de proteção radiológica. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 11 mar. 2014. Disponível em: <http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm301.pdf>.

2. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Radiation protection. 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60. *Anais ICRP*. Oxford: Pergamon Press, 1991. v. 21, n. 1-3. Disponível em: http://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/ANIB_21_1-3.
3. BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Norma CNEN NN-3.01. Posição Regulatória 3.01/004. Restrição de dose, níveis de referência ocupacionais e classificação de áreas. Brasil, 2011. Disponível em: http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/pr301_04.pdf.
4. TOYODA, E. Y. *Evolução das doses no ambiente do reator IEA-R1 e tendências com base nos resultados atuais*. 2016. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/D.85.2016.tde-07062016-091546.

AVALIAÇÃO DE SEGURANÇA DOS EVENTOS REPORTADOS A PARTIR DA EXPERIÊNCIA OPERACIONAL DO REATOR IEA-R1

*Patrícia da Silva Pagetti de Oliveira¹, Julio Benedito Marin
Tondin², José Antonio de Brito², Ana Maria de Almeida
Portante Fonseca², Alberto de Jesus Fernando²*

¹Centro de Engenharia Nuclear, IPEN – CNEN/SP

²Centro do Reator de Pesquisas, IPEN – CNEN/SP

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

patricia@ipen.br

RESUMO

O levantamento de dados da experiência operacional do reator IEA-R1 é fundamental para o desenvolvimento de uma Análise Probabilística de Segurança para esta instalação. Os dados necessários para esta análise são, principalmente, taxas/probabilidades de falha de equipamentos, frequências de erros humanos na execução de procedimentos e frequências de ocorrência de eventos anormais que possam iniciar um acidente e comprometer a operação segura do reator. Estes dados podem ser extraídos dos registros efetuados durante a operação do reator e durante as atividades da equipe de manutenção. O processo de coleta e análise

dos dados da experiência operacional do reator IEA-R1 tem sido executado por vários profissionais do IPEN e incentivado pela gerência de operação do reator. Planilhas eletrônicas do Microsoft Excel, específicas para armazenar registros de falhas, ocorrências anormais/ não usuais, tempos de operação e número de demandas dos principais equipamentos da instalação, vêm sendo atualizadas e as informações mais relevantes incluídas no Relatório Mensal de Atividades do Reator IEA-R1, que é um documento interno gerado pelo Serviço de Operação do Reator de Pesquisa IEA-R1 (SEORE) do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do IPEN. Neste trabalho são apresentados os formulários de coleta de dados e os principais relatórios gerados a partir das análises realizadas com os dados obtidos em campo.

1. INTRODUÇÃO

No período de Março de 2001 a Junho de 2004, o IPEN manteve um contrato com a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) referente ao Projeto Coordenado de Pesquisa intitulado “Atualização e Expansão da Base de Dados de Confiabilidade da AIEA para Aplicação em Análise Probabilística de Segurança (APS) de Reatores de Pesquisa”. Participaram deste projeto onze países membros da AIEA e o Brasil foi representado por um grupo do IPEN composto de nove pesquisadores, dentre os quais seis integrantes do Centro de Engenharia Nuclear (CEENG) e três do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq).

Com base nos objetivos estabelecidos pela AIEA, o grupo do IPEN passou a trabalhar no desenvolvimento de uma Base de Dados de Confiabilidade de Componentes específica para os reatores de pesquisa IEA-R1 (tipo piscina – 5 MW) e IPEN/MB-01 (conjunto crítico – potência nominal máxima de 100 W). As características gerais desta base de dados (definição conceitual, estrutura e conteúdo), a descrição do processo de coleta de dados nos reatores de pesquisa do IPEN e os principais resultados obtidos durante a execução do projeto da AIEA foram documentados em vários relatórios técnicos e artigos científicos [1-6]. No final do projeto, em Junho de 2004, foram fornecidas para a AIEA as estimativas das taxas/probabilidades de falha de componentes dos reatores de pesquisa do IPEN, que foram calculadas com base no histórico operacional de janeiro de 1999 a dezembro de 2003 para o reator IEA-R1 e no histórico de outubro de 1997 a março de 2004 para o reator IPEN/MB-01.

No caso do reator IEA-R1, o processo de coleta e análise dos dados da experiência operacional continua sendo executado até hoje e é incentivado pela gerência da instalação. Planilhas eletrônicas do Microsoft Excel, específicas

para armazenar registros de falhas, ocorrências anormais/ não usuais, tempos de operação e número de demandas dos principais equipamentos da instalação, vêm sendo atualizadas e as informações mais relevantes incluídas no Relatório Mensal de Atividades do Reator IEA-R1, que é um documento interno gerado pelo Serviço de Operação do Reator de Pesquisa IEA-R1 (SEORE) do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do IPEN.

Além das atividades realizadas no CRPq, no CEENG foi produzido um trabalho acadêmico que teve por objetivo desenvolver um sistema computacional que fizesse o gerenciamento dos dados coletados no reator IEA-R1 [7]. Além de facilitar a entrada e atualização dos dados da experiência operacional do reator IEA-R1, este sistema permite que a base de dados seja acessada por pesquisadores do IPEN por meio da Intranet/Internet.

2. PLANILHAS ELETRÔNICAS DESENVOLVIDAS PARA COLETA E ANÁLISE DOS DADOS DA EXPERIÊNCIA OPERACIONAL DO REATOR IEA-R1

A coleta e análise de dados referentes à experiência operacional do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 vem sendo conduzida, desde 2001, por uma especialista em Análise Probabilística de Segurança (APS) do CEENG e por pesquisadores do CRPq.

Apesar de o reator IEA-R1 operar há mais de sessenta anos, não foi possível recuperar toda a informação referente à sua experiência operacional, pois os registros mais antigos estão incompletos e são de difícil interpretação. Além disso, em 1976, o reator IEA-R1 já havia passado por uma reforma significativa, inclusive com a duplicação do Sistema de Resfriamento do Reator. Outra reforma importante ocorreu em 1996, na qual as alterações visaram ao aumento da potência de operação do reator de 2 MW para 5 MW. Deste modo, considerou-se razoável estabelecer como meta a recuperação do histórico desta instalação a partir do ano de 1999.

As planilhas eletrônicas (Microsoft Excel) usadas durante o processo de coleta e análise dos dados referentes ao reator IEA-R1 são descritas a seguir. Em linhas gerais, existem três tipos de planilhas desenvolvidas para este trabalho:

- **Tipo I** – planilhas para entrada, organização, avaliação preliminar e armazenamento dos dados brutos;
- **Tipo II** – planilhas intermediárias / memoriais de cálculo; e
- **Tipo III** – planilhas finais / relatórios.

2.1. Planilha de Falhas e Ocorrências Anormais/Não Usuais

Esta planilha é do Tipo I e contém o levantamento e a avaliação preliminar de eventos registrados como falhas ou situações anormais/ não usuais ocorridas durante a operação do reator ou durante atividades de manutenção.

Um modelo desta planilha, preenchida com ocorrências registradas em janeiro de 2013, encontra-se na Tabela 1. Para o preenchimento desta planilha, alguns procedimentos e critérios básicos devem ser seguidos e estão apresentados na ref. [5].

2.2. Planilha de Tempo Acumulado de Operação e Número de Demandas dos Principais Componentes

Esta planilha é do Tipo I e na Tabela 2 é apresentado um modelo preenchido para dois componentes do reator (mesa de controle e bomba B101-A do circuito primário de resfriamento).

Os tempos acumulados de operação dos principais componentes são obtidos por meio da leitura de horímetros instalados no reator e são registrados, semanalmente, em planilhas específicas. Do mesmo modo, os números acumulados de demandas dos componentes são registrados nestas planilhas, após a leitura de contadores. A tarefa de leitura de horímetros e contadores nas áreas do reator IEA-R1 é realizada por operadores desta instalação duas vezes por semana: na segunda-feira, antes do início das atividades no reator; e na sexta-feira, após o encerramento do expediente na instalação. Atualmente, encontram-se instalados 21 horímetros no reator IEA-R1, para a obtenção dos tempos exatos de operação de seus principais componentes e 16 contadores para obtenção do número exato de demandas de alguns componentes. Além disso, a planilha eletrônica mostrada na Tabela 2 possui um campo específico para anotação do tempo de operação do reator (*operation data sheet*), obtido a partir dos registros manuais feitos nas folhas de operação. Estes registros podem ser usados para se estimar o tempo de operação e o número de demandas de componentes que não possuem horímetros ou contadores instalados. Com base nesta planilha, é possível obter resultados semanais, mensais e anuais relacionados ao tempo de operação do reator e ao tempo de operação e número acumulado de demandas dos principais componentes.

2.3. Memorial de Cálculo Contendo Especificações Técnicas e o Histórico de Operação e Falhas dos Componentes

Este memorial de cálculo é uma planilha do Tipo II e foi desenvolvido para que as ocorrências referentes a falhas de componentes do reator pudessem passar por uma compilação especial na base de dados. Este memorial de cálculo reúne dados coletados nas planilhas descritas nos itens 2.1 e 2.2, além de incluir dados relativos às especificações técnicas dos componentes identificados. As especificações técnicas dos componentes devem ser obtidas em documentos arquivados no CRPq.

2.4. Planilha de Cálculo das Taxas/Probabilidades de Falha dos Componentes

Os valores médios das taxas/probabilidades de falha e os respectivos intervalos de confiança, para cada tipo de componente, são calculados por meio de algoritmos desenvolvidos pelo grupo de APS do CEENG. A planilha que contém estes algoritmos é do Tipo III, pois fornece resultados finais da análise efetuada com os dados da experiência operacional do reator IEA-R1.

Um exemplo da planilha de taxas/probabilidades de falha de componentes do reator IEA-R1 é ilustrado na Tabela 3, a qual está vinculada aos dados do memorial de cálculo descrito no item 2.3. O código do tipo de componente e o código do modo de falha estão baseados na padronização da AIEA [8-9] que também é usada nas planilhas descritas nos itens 2.1 e 2.3.

2.5. Outros Tipos de Relatórios Gerados a partir dos Dados da Experiência Operacional do Reator

Os principais relatórios (planilhas do Tipo III) gerados a partir da base de dados, e que têm sido usados pelos analistas do grupo de APS e pelo pessoal responsável pela operação e manutenção do reator IEA-R1, são apresentados a seguir.

- *Relatório de Avaliação Preliminar de Segurança das Ocorrências Anormais/Não Usuais Registradas durante a Operação do Reator IEA-R1* – Este relatório é gerado a partir da planilha de falhas, ocorrências anormais/não usuais descrita no item 2.1 e tem sido incluído no Relatório Mensal de Atividades do Reator IEA-R1, que é um documento interno gerado no pelo Serviço de Operação do Reator de Pesquisa IEA-R1 (SEORE) do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do IPEN. Um exemplo deste relatório é apresentado na Tabela 4.

Tabela 1 – Modelo da planilha de levantamento e avaliação preliminar de ocorrências anormais/não usuais no reator IEA-R1

Oper. No.	Data (dd/mm/aa)	Hora	Ocorrências Registradas no Logbook	Avaliação preliminar do evento	Recuperação (Data/Hora)	Avaliação Preliminar*							Falha de Componente / Sistema				Cat. EI**	Erro humano	Coment.				
						1	2	3	4	5	6	7	RMC	Sistema	TAG	Id.				Tipo de Componente	Código IAEA	Modo de Falha	
1	07-jan-13	08:46	Operação do reator a baixa potência p/ tomada de medida de referência na mudança de configuração do núcleo (249 p/ 250)	Procedimento de mudança de configuração do núcleo do reator (etapa 1)															-		MUDANÇA DE CONFIGURAÇÃO DO NÚCLEO DO REATOR		
						X																	
2	10-jan-13	09:15	ventiladores da exaustão normal da área fria VG-004 e VG-005 não estão funcionando (correias quebradas);	falha em componentes do SYVAC do prédio do reator, na exaustão normal da área fria; evento não compromete a segurança do reator durante a operação, mas está relacionado à função de confinamento do prédio do reator																			-
						X	X											Exaustão Normal	XN-VGC-04/05	VG-004/005			

2	10-jan-13	09:39	Operação do reator a baixa potência p/ medida de ganho de reatividade e calibração das barras	Procedimento de mudança de configuração do núcleo do reator (etapa 2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	MUDANÇA DE CONFIGURAÇÃO DO NÚCLEO DO REATOR	
3	14-jan-13	07:52	ventiladores da exaustão normal da área fria VG-004 e VG-005 não estão funcionando; Obs.: ver evento registrado em 10/01/2013	idem à avaliação do evento registrado dia 10/01/2013 às 9h15	-	-	X	X	XN-VGC-04/05	VG-004/005	ventilador centralizado trifásico – área fria	QFV04/ QFV05	R	I	-	-	-	
3	14-jan-13	15:12	SCRAM do reator devido a queda de tensão; operação reiniciada às 17h50; reator crítico às 18h08	SCRAM do reator devido a falha na rede elétrica externa; precursor de evento iniciador de acidente; não ocorreu falha de componente	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	21-jan-13	07:30	ventiladores da exaustão normal da área fria VG-004 e VG-005 não estão funcionando; Obs.: ver eventos registrados em 10/01 e 14/01/2013	idem à avaliação do evento registrado dia 10/01/2013 às 9h15	-	-	X	X	XN-VGC-04/05	VG-004/005	ventilador centralizado trifásico – área fria	QFV04/ QFV05	R	I	-	-	-	

4	21-jan-13	09:01	instrumentação associada à barra de segurança BS-1; o reator precisou ser desligado, antes da criticidade, devido a uma falha na instrumentação associada à barra de segurança BS-1 (indicação errônea de barra subindo); a chave da BS-1 na mesa de controle foi substituída; reator religado às 13h06; reator crítico às 13h24; ver RMC 1045	falha / funcionamento degradado de componente da mesa de controle, relacionado à instrumentação das barras absorvedoras (chaves up/down; indicador de posição; chave de desligamento; indicador de acoplamento) e ao sistema de controle de reatividade	22-jan-13 7:00	1	1	1045	Instru- menta- ção e Controle	IC- MSC-01	n/c	mesa de controle – indicador de posição da barra de segurança ou chave de movimento da barra	IAR01 ou UMC02	B	-	-	-
---	-----------	-------	--	---	----------------	---	---	------	---	---------------	-----	--	----------------	---	---	---	---

4	21- jan- 13	câmara de fissão nuclear foi substituída (câmara e tubulão); saiu IC- CAF-12 e entrou a IC- CAF-11 (TUB 26 – Pos.18); ação realizada antes do reator ser religado	falha / funcionamento degradado de componente associado à instrumentação nuclear do reator; ruído eletrônico na câmara de fissão causa oscilação no canal log (canal de faixa ampla) na partida do reator, podendo gerar sinal de SCRAM por período na partida; evento impede que o reator seja ligado	-	1	Instru- mentação e Controle	IC- CAF-12	n/c	câmara de fissão	ACF	B	-	-
---	-------------------	---	--	---	---	-----------------------------------	---------------	-----	---------------------	-----	---	---	---

(*) 1 – atividade de manutenção; 2 – evento iniciador de acidente; 3 – falha de componente; 4 – erro humano; 5 – falha de causa comum; 6 – SCRAM; 7 – perda de energia elétrica

(**) Categoria de evento iniciador: I – falha no confinamento ou falha do sistema de ventilação e ar-condicionado; II – falha do sistema normal de suprimento de energia elétrica; III – bloqueio de canal de resfriamento do núcleo

Tabela 2 – Modelo da planilha de levantamento dos tempos de operação e números de demandas dos principais componentes do reator IEA-R1

Oper. No.	Data	Mesa de Controle						Bomba do Circuito Primário de Refrigeração (B-101A)									
		Demanda	Folha de Operação	Contador	Horimetro	total	Demanda	Folha de Operação	Contador	Horimetro	total						
	28/12/2012	Última leitura de 2012				27801,25							15173,57				
	01/01/2013	leitura antes da operação								-27801,25							-15173,57
	02/01/2013																
	03/01/2013	Leitura após a operação			0:00:00					0,00							0,00
	04/01/2013	TOTAL			0:00:00					-27801,25							-15173,57
	05/01/2013																
	06/01/2013																
1	07/01/2013	100 W	1	07:35	12:55	5:20:00				0,00							0,00
	08/01/2013																
	09/01/2013																
2	10/01/2013	100 W	1	08:45	17:16	8:31:00											
	10/01/2013	leitura após a operação				13:51:00				0,00							0,00
	11/01/2013	TOTAL				13:51:00				-27801,25							-15173,57
	12/01/2013																
	13/01/2013																
3	14/01/2013	leitura antes da operação								27820,89							15176,95
	14/01/2013	4,5 MW	1	07:30	15:12	7:42:00							08:30	15:12	6:42:00		
	14/01/2013		1	17:30	23:59	6:29:00							17:42	23:59	6:17:00		
	15/01/2013			00:00	23:59	23:59:00							00:00	23:59	23:59:00		
	16/01/2013			00:00	21:10	21:10:00							00:00	23:00	23:00:00		

	17/01/2013	leitura após a operação	59:20:00	27881,15	60,26					59:58:00	15237,02	60,07
	18/01/2013	TOTAL	73:11:00		79,90					59:58:00		63,45
	19/01/2013											
	20/01/2013											
4	21/01/2013	leitura antes da operação		27881,15	0,00						15237,02	0,00
	21/01/2013	4,5 MW	1	07:40	09:01	1:21:00			1	08:28	09:01	0:33:00
	21/01/2013			09:01	23:59	14:58:00			1	12:57	23:59	11:02:00
	22/01/2013			00:00	23:59	23:59:00				00:00	23:59	23:59:00
	23/01/2013			00:00	21:10	21:10:00				00:00	23:00	23:00:00
	24/01/2013	leitura após a operação	61:28:00	27943,71	62,56						58:34:00	58,92
	25/01/2013	TOTAL	134:39:00		142,46						118:32:00	122,37
	26/01/2013											
	27/01/2013											
5	28/01/2013	leitura antes da operação		27943,71	0,00						15295,94	0,00
	28/01/2013	4,5 MW	1	07:30	23:59	16:29:00			1	08:35	23:59	15:24:00
	29/01/2013			00:00	23:59	23:59:00				00:00	23:59	23:59:00
	30/01/2013			00:00	21:10	21:10:00				00:00	23:00	23:00:00
	31/01/2013	leitura após a operação	61:38:00	28004,85	61,14						62:23:00	62,39
	01/02/2013	TOTAL	196:17:00		203,60						180:55:00	184,76

Tabela 3 – Relatório de taxas/probabilidades de falha de componentes do reator IEA-R1

BASE DE DADOS DE CONFIABILIDADE DE COMPONENTES – REATOR IEA-R1												
Código Componente	Tipo de Componente – Descrição	Reator	População de Componentes	Tempo Calendário Acumulado	Tempo de Operação Acumulado	Demandas	Modo de Falha	Falhas	Taxa de Falha	Probabilidade de Falha	Limites de Confiança 90%	
											#	horas
HCV01	Torre de Resfriamento – ventilador	BR01	2		1,21E+04		R	5	4,12E-04	-	1,62E-04	8,67E-04
HCV01	Torre de Resfriamento – ventilador	BR01	2		1,21E+04		B	2	1,65E-04	-	2,93E-05	5,19E-04
HCV01	Torre de Resfriamento – ventilador	BR01	2			163	S	1	-	6,13E-03	3,15E-04	2,88E-02
HCV02	Torre de Resfriamento – ventilador	BR01	2		4,05E+04		R	10	2,47E-04	-	1,34E-04	4,19E-04
HCV02	Torre de Resfriamento – ventilador	BR01	2		4,05E+04		B	3	7,41E-05	-	2,02E-05	1,91E-04
HCV02	Torre de Resfriamento – ventilador	BR01	2			1177	S	2	-	1,70E-03	3,02E-04	5,34E-03

Tabela 4 – Exemplo da tabela gerada a partir do levantamento de falhas, ocorrências anormais/ não usuais, incluída no Relatório Mensal de Atividades do Reator IEA-R1

DADOS DE FALHAS EM EQUIPAMENTOS / OCORRÊNCIAS NÃO-USUAIS NO REATOR IEA-R1				
Oper. No.	Data (dd/mm/aa)	Hora	Ocorrências Registradas no Logbook	Avaliação preliminar do evento
24	11-mai-15	08:00	Painel de comando das bombas do Sistema de Retratamento: disjuntor desarmou e foi necessário religá-lo.	falha em componente de painel de comando associado ao Sistema de Retratamento de Água; ao longo do tempo, se a circulação de água na superfície da piscina não for restabelecida, pode haver aumento do nível de radiação no saguão da piscina; evento não compromete a segurança do reator durante a operação.
27	18-mai-15	08:57	SCRAM do reator devido a um sinal espúrio de vazão baixa no circuito primário; a bomba do circuito primário não havia desligado; reator religado às 9h08; reator crítico às 9h25; ver evento ocorrido em 27/04/2015 às 8h53.	SCRAM do reator devido a perda de vazão no circuito primário; precursor de evento iniciador de acidente; é recomendável que a causa da geração deste sinal de vazão seja investigada.
28	19-mai-15		Sistema de Retratamento: indicador de vazão apresentava medida de 0,13 gpm com o sistema já desligado.	falha em componente do painel de indicação dos parâmetros operacionais dos sistemas de Tratamento e Retratamento de Água; evento não implica em falha no funcionamento destes sistemas e não compromete a segurança do reator durante a operação.
	25-mai-15		câmara de fissão: falha no isolamento e no conector; foi necessário efetuar a troca e não houve operação do reator nesta data.	falha / funcionamento degradado de componente associado à instrumentação nuclear do reator; ruído eletrônico na câmara de fissão causa oscilação nos canais nucleares na partida do reator, podendo gerar sinal de SCRAM por período na partida; este tipo de evento pode impedir que o reator seja ligado.
30	26-mai-15	08:40	SCRAM do reator devido a um sinal espúrio de vazão baixa no circuito primário; reator religado às 8h46; reator crítico às 9h04; ver eventos ocorridos nos dias 27/04 e 18/05/2015.	SCRAM do reator devido a perda de vazão no circuito primário; precursor de evento iniciador de acidente; é recomendável que a causa da geração deste sinal de vazão seja investigada.
30	26-mai-15	13:48	SCRAM do reator devido a um sinal espúrio de vazão baixa no circuito primário; reator religado às 14h01; reator crítico às 14h18; ver eventos ocorridos nos dias 27/04, 18/05 e 26/05/2015 (8h40).	SCRAM do reator devido a perda de vazão no circuito primário; precursor de evento iniciador de acidente; é recomendável que a causa da geração deste sinal de vazão seja investigada.
	27-mai-15	07:50	retirada de mancha no EC# 226	ação corretiva para evitar a ocorrência de evento iniciador de acidente (bloqueio de canal de resfriamento); em geral, este tipo de problema não está associado à falha de componente; na maioria das vezes, a ação corretiva para retirada de mancha (objeto/resíduo) na região do núcleo deve ser tomada com o reator desligado (não há registro em RMC).

31	27-mai-15	10:13	SCRAM do reator devido a um sinal espúrio de vazão baixa no circuito primário; reator religado às 10h25; reator crítico às 10h45; ver eventos ocorridos nos dias 27/04, 18/05 e 26/05/2015 (2x); é provável que a falha esteja associada ao sensor ligado ao circuito de SCRAM.	SCRAM do reator devido a perda de vazão no circuito primário; precursor de evento iniciador de acidente; é recomendável que a causa da geração deste sinal de vazão seja investigada.
31	27-mai-15	13:29	SCRAM do reator devido a um sinal espúrio de vazão baixa no circuito primário; reator religado às 13h34; reator crítico às 13h53; ver eventos ocorridos nos dias 27/04, 18/05, 26/05 (2x) e 27/05/2015.	SCRAM do reator devido a perda de vazão no circuito primário; precursor de evento iniciador de acidente; é recomendável que a causa da geração deste sinal de vazão seja investigada.

- *Relatório de Tempos de Operação e Número de Demandas de Componentes do Reator IEA-R1* – Este relatório é gerado a partir da planilha de tempo acumulado de operação e número de demandas dos principais componentes, descrita no item 2.2, além de incluir informações extraídas da planilha citada no item 2.1 sobre o número de ocorrências de SCRAM e perda de energia elétrica externa para a instalação. Na Tabela 5 são apresentadas, como exemplo, algumas tabelas correspondentes ao período de 1999 a 2014.
- Neste ponto, alguns exemplos práticos podem ser dados, pois reforçam a importância da utilização dos dados armazenados na base descrita neste trabalho para o gerenciamento da operação e manutenção do reator IEA-R1. São estes:
 - No ano de 2014 houve uma substituição do compressor do Sistema de Ar Comprimido que fica instalado na Sala dos Geradores. As leituras do horímetro e do contador deste equipamento ficaram suspensas por alguns meses, até que estes instrumentos fossem reinstalados no local adequado. Com base no levantamento do número de demandas e tempo acumulado de operação do compressor do Sistema de Ar Comprimido, foi possível detectar que, na semana de 17 a 24 de março de 2014, estava ocorrendo um número excessivo de liga/desliga e tempo de funcionamento deste equipamento durante a operação do reator. Numa investigação posterior mais detalhada das causas dos eventos associados ao compressor, foi possível detectar um vazamento na linha de ar comprimido do sistema.
 - Com base nos tempos acumulados de operação das bombas do circuito primário de resfriamento (ver Tabela 5), foi possível verificar que o circuito A foi mais usado na operação do reator do que o circuito B. Considerando que não há uma justificativa técnica adequada para este tipo de procedimento e que, ao contrário, isto pode levar a um desgaste maior nos equipamentos do circuito primário A, foi feita

uma recomendação para que a gerência de operação do reator IEA-R1 promovesse um rodízio mais adequado destes circuitos ao programar as operações semanais.

Tabela 5 – Exemplo de relatório de tempos de operação e número de demandas de componentes do reator IEA-R1 para o período de 1999 a 2014

Ano	Tempo de operação do reator (hora:min:seg)	Tempo de operação do reator (horas)	Número de operações do reator	Operações do reator – Plena Potência	Operações do reator – Baixa Potência	Número de SCRAMs	Perda de Energia Elétrica Externa (LOSP)
1999	2445:57:30	2445,96	65	49	16	26	9
2000	2705:06:00	2705,10	69	57	12	21	17
2001	1923:42:00	1923,70	55	49	6	23	7
2002	1767:15:30	1767,26	73	50	23	10	8
2003	1606:11:00	1606,18	54	44	10	35	4
2004	2491:48:00	2491,80	77	46	31	17	8
2005	2873:56:00	2873,93	57	49	8	22	14
2006	2735:07:00	2735,12	70	50	20	38	19
2007	1440:27:00	1440,45	42	30	12	20	3
2008	2790:33:00	2790,55	68	52	16	30	15
2009	2584:33:00	2584,55	77	64	13	56	29
2010	2467:15:00	2467,25	63	46	17	26	11
2011	2709:04:00	2709,07	59	49	10	27	13
2012	2222:54:00	2222,90	53	44	9	26	15
2013	1487:41:00	1487,68	33	24	9	21	7
2014	1265:41:00	1265,68	29	21	8	16	5
Total	35517:11:00	35517,18	944	724	220	414	184

Tempo Calendário Acumulado		
Horas	Dias	Semanas
8760	365	52
17520	730	104
26280	1095	156
35040	1460	208
43800	1825	260
52560	2190	312
61320	2555	364
70080	2920	416
78840	3285	468
87600	3650	520
96360	4015	572
105120	4380	624
113880	4745	676
122640	5110	728
131400	5475	780
140160	5840	832

Valores Médios			
Horas de operação / ano	Número de operações / ano	SCRAM/ ano	LOSP/ ano
2.445,96	65,00	26,00	9,00
2.575,53	67,00	23,50	13,00
2.358,25	63,00	23,33	11,00
2.210,50	65,50	20,00	10,25
2.089,64	63,20	23,00	9,00
2.156,67	65,50	22,00	8,83
2.259,13	64,29	22,00	9,57
2.318,63	65,00	24,00	10,75
2.221,06	62,44	23,56	9,89
2.278,01	63,00	24,20	10,40
2.305,87	64,27	27,09	12,09
2.319,32	64,17	27,00	12,00
2.349,30	63,77	27,00	12,08
2.340,27	63,00	26,93	12,29
2.283,43	61,00	26,53	11,93
2.219,82	59,00	25,88	11,50

Ano	Mesa de Controle			Bomba do Circuito Primário de Refrigeração (B101-A / tag CP-BOM-01)			Bomba do Circuito Primário de Refrigeração (B101-B / tag CP-BOM-02)		
	No. de demandas	Dados da folha de operação (horas)	Horímetro (horas)	No. de demandas	Dados da folha de operação (horas)	Horímetro (horas)	No. de demandas	Dados da folha de operação (horas)	Horímetro (horas)
1999	71	2544:03:00	2544,05	27	1101:49:00	1101,82	34	1327:00:00	1327,00
2000	83	2834:37:00	2834,62	36	1284:35:00	1284,58	39	1477:03:00	1477,05
2001	71	2004:26:00	2004,43	59	1540:08:00	1540,13	16	378:15:00	378,25
2002/1	16	407:58:00	407,97	16	383:20:00	383,33	0	0:00:00	0,00
2002/2	52	1419:32:00	1595,50	15	462:04:00	466,48	26	885:41:00	894,44
2003	58	1646:32:30	1930,58	8	282:17:00	286,65	38	1161:40:00	1275,69
2004	78	2602:52:00	2725,50	58	1722:03:00	1746,71	23	711:23:00	727,80
2005	63	2962:45:00	3058,67	19	1109:08:00	1057,34	114	1581:34:00	1872,78
2006	85	2814:52:00	2939,04	42	1267:46:00	1314,91	83	1355:51:00	1307,99
2007	45	1481:00:00	1567,49	19	272:44:00	282,69	44	1149:48:00	1177,41
2008	82	2897:19:00	3027,00	59	2335:36:00	2355,65	31	445:46:00	395,29
2009	105	2693:34:00	2809,11	72	2080:07:00	2171,89	48	558:17:00	457,78
2010	67	2556:15:00	2717,06	55	1717:13:00	1768,49	39	734:22:00	721,81
2011	63	2831:53:00	2941,10	37	1713:48:00	1708,45	53	1051:47:00	1046,35
2012	55	2344:27:00	2424,99	58	1958:10:00	2013,31	19	334:13:00	335,50
2013	57	1478:00:00	1603,46	23	848:11:00	866,69	31	608:16:00	543,78
2014	51	1198:58:00	1473,94	52	608:25:00	619,60	22	572:06:00	533,34
Total	1101	36719:03:30	38604,51	655	20687:24:00	20968,73	660	14333:02:00	14472,26

3. CONCLUSÕES

É importante destacar que as taxas/ probabilidades de falha de componentes geradas com os dados armazenados e processados na base de dados apresentada neste trabalho podem ser aplicadas diretamente em análises de confiabilidade dos sistemas do reator IEA-R1 e na Análise Probabilística de Segurança (APS) desta instalação. Além disso, estes dados podem ser úteis para o gerenciamento da operação e manutenção do reator IEA-R1, principalmente no que diz respeito às decisões sobre a segurança desta instalação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o incentivo financeiro dado pela Agência Internacional de Energia Atômica por meio de um contrato de projeto coordenado de pesquisa que vigorou de março de 2001 a junho de 2004. Além disso, este trabalho não seria possível sem o apoio institucional dado por parte das gerências do Centro de Engenharia Nuclear e Centro do Reator de Pesquisas do IPEN.

REFERÊNCIAS

1. OLIVEIRA, P. S. P. Relatório de atividades (progress report) do projeto de pesquisa coordenado pela Agência Internacional de Energia Atômica: base de dados de confiabilidade para os reatores IEA-R1 e IPEN/MB-01. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2002. Relatório interno. (P&D.CENS.CENS.004.01/ RELT.001.00).
2. OLIVEIRA, P. S. P. *et al.* Base de dados de confiabilidade de componentes para os reatores de pesquisa IEA-R1 e IPEN/MB-01: objetivos, estrutura e conteúdo. *In: XIII ENFIR – NATIONAL MEETING OF REACTOR PHYSICS AND THERMAL HYDRAULICS*, 11-16 ago. 2002, Rio de Janeiro–RJ. *Anais [...]*, 2002. CD-ROM.
3. OLIVEIRA, P. S. P. Relatório de atividades (progress report) do projeto de pesquisa coordenado pela Agência Internacional de Energia Atômica: base de dados de confiabilidade para os reatores IEA-R1 e IPEN/MB-01. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2003. Relatório interno. (P&D.CENS.CENS.004.01/ RELT.002.00).
4. OLIVEIRA, P. S. P. *et al.* Sumário executivo e relatório final do projeto de pesquisa coordenado pela Agência Internacional de Energia Atômica: base de dados de confiabilidade para os reatores IEA-R1 e IPEN/MB-01. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2004. Relatório técnico. (P&D.CENS.CENS.004.01/ RELT.003.00).
5. OLIVEIRA, P. S. P. *et al.* Base de dados de confiabilidade de componentes para os reatores de pesquisa IEA-R1 e IPEN/MB-01: resultados e aplicações. *In: XIV ENFIR – NATIONAL MEETING OF REACTOR PHYSICS AND THERMAL HYDRAULICS*, 28 ago.-2 set. 2005, Santos–SP. *Anais [...]*, 2005. CD-ROM.
6. OLIVEIRA, P. S. P. *et al.* Reliability database of IEA-R1 brazilian research reactor: applications to the improvement of installation safety. *In: RRFM 2010 TRANSACTIONS*, 21-25 mar. 2010, Marrakech, Marrocos. *Proceedings [...]*. Bruxelas/Bélgica: European Nuclear Society, 2010. p. 285-292. Disponível em: <https://www.euronuclear.org/download/proceedings-rrfm-2010/>.
7. MACEDO, V. S. *Desenvolvimento de uma base de dados computacional para aplicação em Análise Probabilística de Segurança de reatores nucleares de pesquisa*. 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Reatores) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/D.85.2017.tde-23032017-151449.

8. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual on reliability data collection for research reactor PSA*. IAEA-TECDOC-636. Viena/Áustria: IAEA, 1992. Disponível em: http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_636_web.pdf.

9. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Generic component reliability data for research reactor PSA*. IAEA-TECDOC-930. Viena/Áustria: IAEA, 1997. Disponível em: http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_0930_scr.pdf.

ESTUDOS DIVERSAS ENVOLVENDO O REATOR IEA-R1

CARACTERIZAÇÃO DO MODELO DE PLANEJAMENTO E OPERAÇÃO DE REATORES NUCLEARES DE ENSINO, PESQUISA & PRODUÇÃO: APLICAÇÃO AO IEA-R1 IPEN-CNEN/SP

Aline A. Perini, Cassiane R. Jaroszewski, Anderson Z. Freitas

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
aline.perini@ipen.br

RESUMO

No Este estudo piloto é resultado de um projeto de doutorado em colaboração com CRPq (Centro do Reator de Pesquisas) e o NIT IPEN-CNEN/SP (Núcleo de Inovação Tecnológica do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear) sob o campo do conhecimento da qualidade dos indicadores de C,T&I (Ciência, Tecnologia & Inovação). Instituições de alto nível de governança, reforçam e legitimam a função de desenvolvimento e inovação ante as

transformações científicas, tecnológicas, econômicas, sociais, históricas, políticas, geográficas, ambientais, produtivas ao longo do tempo. Coloca como cerne o papel da gestão ao mapear fenômenos da formação da identidade histórica ao passo que pavimentam os caminhos para a construção do futuro mais estrutural, alçado em tecnologias emergentes para soluções de problemas de cidades inteligentes. As tecnologias nucleares, de uso pacífico, apresentam propriedades de convergência e habilitadoras nos mais diversos pontos de sistemas produtivos. Utilizando-se informações divulgadas no Plano Diretor da AIEA (Agência Internacional de Energia Nuclear) e do IPEN de 2012 a 2018 aplicou-se metodologia DEA associada aos componentes principais da Tripla Hélice Híbrida, respaldada no equilíbrio das relações. Como resultado desta iniciativa, foram constatadas sinergias totais, evidenciando o fluxo da interface das relações entre Governo, Universidade e Indústria, propondo de forma inédita a aplicação metodológica conjunta DEA Tripla Hélice ao CRPq para regular transições entre passado e futuro das Instituições de Ciência e Tecnologia para países em desenvolvimento.

1. INTRODUÇÃO

Estudos do futuro têm sido referenciados na literatura como desafio estratégico em antecipar tendências e preparar as instituições de forma a aumentar a taxa de sobrevivência e permanecer ao longo do tempo minimizando efeitos colaterais sistêmicos e, exposição à vulnerabilidade do ambiente [1,5,10].

Nesta perspectiva, ao longo dos desdobramentos socioeconômicos foram propiciados diversos mecanismos administrativos, legais, econômicos, sociais, políticos e institucionais consistindo na trajetória para alavancar a economia de países em desenvolvimento na criação de sinergias, parcerias, redes e colaborações [2,3,4,9].

Diversas são as tecnologias convergentes e habilitadoras, ou tecnologias embarcadas no modelo chave-fechadura advindas das técnicas nucleares pacíficas, haja visto o marco de fundação do IEA-R1 e a trajetória institucional do IPEN-CNEN/SP protagonizando a oferta de soluções ao campo da saúde, especialmente ao diagnóstico e tratamento de câncer, reforçando e legitimando sua importância ao desenvolvimento social regional, nacional e internacional [7] neste campo científico.

Embora este estudo aponte interesse por estudos do futuro [1], preconizou de forma inédita a análise DEA (Análise Envolvória de Dados) [2,3,4] associada aos componentes principais G-U-I (Governo-Universidade-Indústria) do conjunto Tripla Hélice [4], relacionando os fatores produtivos e sinérgicos do CRPq. Foram

delineadas e caracterizadas as melhores práticas, colocadas à disposição de gestores públicos, desenvolvedores de políticas públicas, cientistas, empreendedores, estudantes e demais interessados.

A capacidade de planejar e compreender fenômenos do passado constitui-se um ferramental poderoso na criação de sinergia em ambientes dinâmicos na era do conhecimento [9]. Remarca a importância da visão estratégica da administração para a regular transição entre a identidade histórico-cultural e a complexidade da sociedade em seu entorno para o século XXI [1,4,9].

2. METODOLOGIA E RESULTADOS

O objetivo deste estudo piloto foi caracterizar o Centro do Reator Nuclear de Pesquisas (CRPq) de uma ICT (Instituição de Ciência e Tecnologia) do IPEN-CNEN/SP USP de forma a validar a aplicação conjunta dos modelos encontrados na literatura científica como mais bem estabelecida em *momentum* de transformações para países em desenvolvimento alinhada às políticas de cooperação para o desenvolvimento da AIEA (Agência Atômica Internacional) [6].

Por meio de método DEA comparativo longitudinal de dados disponíveis no Plano Diretor IPEN de 2012 a 2018, aplicou-se uma *proxy* de componentes principais G-U-I (Governo-Universidade-Indústria). Foram catalogadas as entradas (In) e saídas (out) de um sistema produtivo para diagnóstico da função expressa.

Os dados coletados manualmente do Plano Diretor IPEN foram inseridos em planilha eletrônica Excel® e auditados após consolidação. Suplementos para análise de dados e otimização da função foram aplicados. Realizou-se plotagem de gráfico de dispersão com o melhor cenário, expressando a função linear apresentada ao sistema produtivo do CRPq, bem como seu coeficiente de Determinação R^2 e coeficiente de correlação R .

Na plotagem, foi demarcada a fronteira de eficiência do sistema produtivo, envolvendo todo o conjunto de dados obtidos pela função DEA.

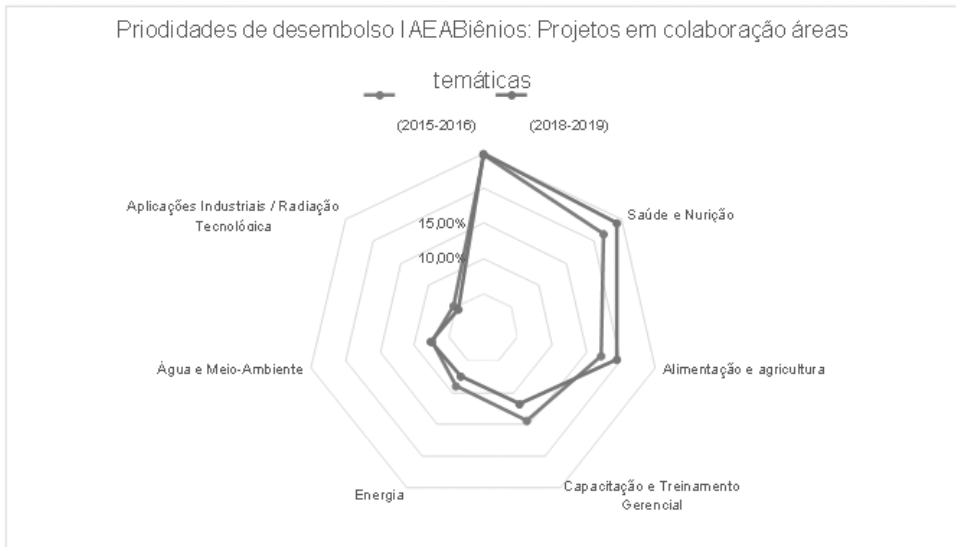
Para a classificação das *proxys*, foram realizadas análises do sistema mercadoria da teoria de recursos, de acordo com a literatura econômica contábil da economia do conhecimento e intangibilidade [1]. Quatro cenários foram construídos, valendo-se de entrada de dados no ano de 2012 apresentado resultados no mesmo ano em 2012 ($t = 0$). Os demais cenários foram elaborados considerando as entradas do sistema de 2012 com saídas do sistema nos anos de 2013 ou 2014 ou 2015, ou seja, $t+1$; $t+2$, $t+3$ respectivamente. A melhor correlação e simplificação da função linear foi apresentada no $t=0$. Os demais resultados foram descartados.

Por fim, foram compiladas tabelas para indicação do fluxo aos componentes principais G-U-I e cálculo dos índices de sinergia encontrados.

2.1. Resultados e Análise Envoltória de Dados

De acordo com dados do plano diretor da AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) [6], gráfico 1 foram mapeadas as áreas temáticas prioritárias dos biênios (2015- 2016) e (2018-2019) para cooperação e desenvolvimento de uso pacífico da tecnologia nuclear.

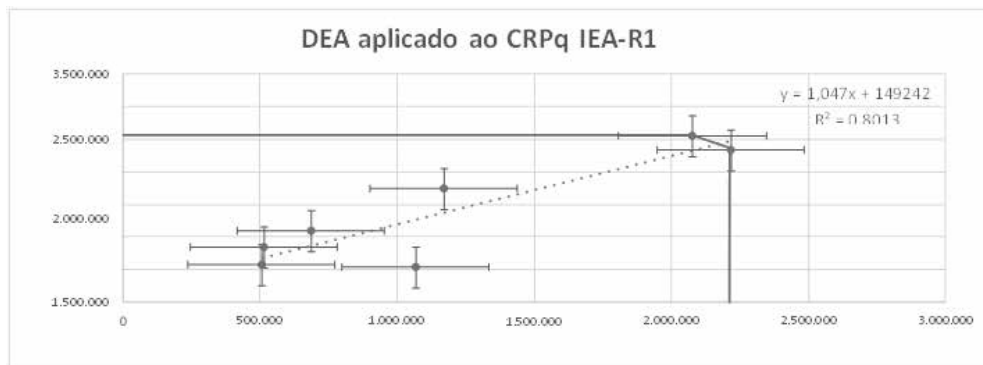
Figura 1 – Mapa de áreas temáticas prioritárias para cooperação e desenvolvimento da agência atômica internacional.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Utilizando dados do Plano Diretor CRPq IPEN-CNEN/SP de 2012 a 2018 aplicado a metodologia DEA foi gerado o Gráfico 2. A imagem da função $F(x)$ é representada pelo eixo “y”, denotando os resultados consolidados (out) ou saídas do sistema produtivo. O eixo “x” é representado pelas entradas consolidadas do sistema produtivo.

Figura 2 – DEA aplicado ao CRPq IEA-R1.



Fonte: Elaborado pelos autores.

O cenário $t=0$ apresentou o coeficiente de determinação linear $R^2 = 0,8013$ e correlação $= 0,8951$. Ou seja, as entradas e saídas do Sistema produtivo do CRPq de 2012 a 2018 são computados dentro do mesmo ano. A relação entre entradas e saídas do sistema é explicada em 80,13% pelo algoritmo (1):

$$y = 1,047x + 149.242 \quad (1)$$

O Plano Diretor para cumprir com a função de planejamento, pode-se utilizar desta ferramenta para a construção de cenários futuros, conferindo linearidade temporal objetiva das decisões estratégicas do CRPq para construção de cenários futuros.

2.1.1. Aplicação componentes principais: DEA, Tripla Hélice e Sinergia

Dada a reta de regressão linear que estabelece a relação de equilíbrio entre os pontos o gráfico 1, ou seja, onde estabelece congruência de área, a medida de sinergia total foi calculada como o resultado das saídas(s) eixo (y, out) menos as entradas(s) eixo (x, in). A diferença entre produtividade e eficiência é que a eficiência expressa a relação ótima entre recursos consumidos e resultados gerados, enquanto a sinergia do sistema é dada pela diferença total.

A Tabela 1 distribui os componentes da Tripla Hélice G-U-I (Governo- Universidade- Indústria) como protagonistas do conjunto do sistema e posiciona a Universidade como maior geradora de sinergia, seguida pela indústria, enquanto o Governo é caracterizado como mantenedor deste sistema positivo, realizando o papel ancoragem, mantenedor e fomentador. Estas descobertas aplicadas no

CRPq corroboram a teoria da literatura científica Tripla Hélice, otimizado pela aplicação DEA de um sistema produtivo.

Tabela 1 – Componentes principais DEA Tripla Hélice do CRPq

DEA Tripla Hélice	out	in	Total Geral	Sinergia
G	3.495.672	6.402.181	9.897.853	-2.906.509
U	5.753.838	476	5.754.314	5.753.362
I	2.247.211	159	2.247.370	2.247.052
Total Geral	11.496.720	6.402.816	17.899.536	5.093.905

A Tabela 2 demonstra a matriz da relação DEA aos componentes principais Tripla Hélice em relação ao total geral consolidado. É possível verificar que o governo se caracteriza principalmente como provedor chave, fomentador de recursos ao sistema produtivo, enquanto a indústria e a universidade surgem como hélices fechaduras, configurando uma sinergia total do sistema CRPq DEA Hélice(s) de 28%.

Tabela 2 – Sinergia CRPq DEA Hélice(s)

DEA Tripla Hélice	out	in	Total Geral	Sinergia
G	35%	65%	100%	-29%
U	100%	0%	100%	100%
I	100%	0%	100%	100%
Total Geral	64%	36%	100%	28%

A Tabela 3 demonstra índices da análise vertical, indicando a distribuição do sistema sinérgico até a sexta hélice. Verifica-se que a relação da interface CRPq-Universidade é um componente-chave de sinergia do sistema para o surgimento de novas hélices, sendo responsável em 50% dos resultados gerados totais.

Tabela 3 – Análise vertical CRPq DEA Hélice(s)

DEA Tripla Hélice	out	in	Total Geral	Sinergia
G	30%	100%	55%	-57%
U	50%	0%	32%	113%
I	20%	0%	13%	44%
Total Geral	100%	100%	100%	100%

3. CONCLUSÕES

As áreas temáticas de prioridade de uso pacífico da tecnologia nuclear para cooperação e desenvolvimento são: segurança (25%), saúde e nutrição (24%), alimentação e agricultura (20%) e capacitação e treinamento gerencial (15%). Energia, água e meio-ambiente e aplicações industriais completam o restante (16%).

O modelo de interação DEA Tripla Hélice Híbrido é adequado a realidade do CRPq; foi constatado que a sinergia total do arranjo de colaboração G-U-I CRPq IPEN-CNEN/SP foi de 28%. A sinergia é explicada principalmente pelo fluxo de interação do Governo, posicionado como chave-mestra, tendo a Universidade e a Indústria como receptoras fechaduras para do desenvolvimento das competências precisas na economia do conhecimento do século XXI.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Capes e à administração do IPEN-CNEN-SP por propiciar a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

1. PERINI, A. A. *Clientes como ativos patrimoniais: práticas e capacidades gerenciais*. [S.l.]: Novas Edições Acadêmicas, 2019.164 p. ISBN 978-613-9-76428-0.
2. CHARNES, A.; COOPER, W. W.; RHODES, E. Measuring the efficiency of decision making units. *European Journal of Operational Research*, v. 2, n. 6, p. 429-444, 1978. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0377-2217\(78\)90138-8](https://doi.org/10.1016/0377-2217(78)90138-8).
3. COOPER, W.W.; SEIFORD, L. M.; TONE, K. *Data envelopment analysis: a comprehensive text with models, applications, references and DEA-Solver software*. Dordrecht/Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1999. 352 p.
4. ETZKOWITZ, H.; ZHOU, C. Hélice Tríplice: inovação e empreendedorismo universidade- indústria-governo. *Estudos Avançados*, v. 31, n. 90, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-40142017.3190003>.
5. FARRELL, M. J. The measurement of productive efficiency. *Journal of the Royal Statistical Society: series A*, v. 120, n. 3, p. 253-290, 1957. DOI: 10.2307/2343100 Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/2343100>.
6. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *IAEA Annual Report 2017. Management of technical cooperation for development*. Disponível em:

<https://www.iaea.org/sites/default/files/publications/reports/2017/gc62-3-tc.pdf>. Acesso em: 2019.

7. IPEN. Instituto de Pesquisa Energéticas Nucleares. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/default.php. Acesso em: 2019.

8. SELLITTO, M. A.; RIBEIRO, J. L. D. Construção de indicadores para avaliação de conceitos intangíveis em sistemas produtivos. *Gestão & Produção*, v. 11, n. 1, p. 75-90, jan.-abr. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-530X2004000100007>.

9. WANG, C.; XIE, F. Corporate governance transfer and synergistic gains from mergers and acquisitions. *The Review of Financial Studies*, v. 22, n. 2, p. 829-858, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/rfs/hhn018>.

10. PERINI, A. A.; OUTAMHA, R. IMPRESSIONS of II International Triple Helix Summit Dubai, United Arab Emirates – November 2018. *Hélice Magazine*, v. 7, n. 4, p. 6-9, 2018. Disponível em: <https://www.triplehelixassociation.org/helice/volume-7-2018/helice-issue-7-4/impressions-of-ii-international-triple-helix-summit-dubai-united-arab-emirates-november-2018>.

AMBIENTE DE ARQUIVOS PARA INTEGRAÇÃO DE LABORATÓRIO E EXTENSÃO WEB

*Franco Brancaccio, Mauro S. Dias, Marina F. Koskinas,
Denise S. Moreira e Fábio de Toledo*

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

RESUMO

O Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN) desenvolve sistemas de medida, metodologias e ferramentas de software como suporte às atividades principais. Entre os sistemas, podem-se citar os que utilizam métodos secundários para a determinação da atividade de amostras radioativas, utilizando câmaras de ionização, bem como os que utilizam métodos primários para a padronização de radionuclídeos, empregando arranjos de detecção compostos por contadores proporcionais, cintiladores e detetores de germânio hiperpuro (HPGe). A elaboração de software está usualmente associada à aquisição e análise de dados, para cálculos, ajuste de dados experimentais (*fitting*), ou a funções coadjuvantes, como a calibração de sistemas, simulação e previsão de resultados pelo método de Monte Carlo. Os programas até então desenvolvidos operam em modo local (*offline*) e a

configuração necessária à sua correta operação é efetuada por arquivos de texto (ASCII) pouco amigáveis, contendo parâmetros e opções (*flags*). A portabilidade de dados (transporte e utilização em diferentes máquinas e plataformas) constitui outra dificuldade inerente à abordagem *offline*. A proposta do presente trabalho consiste em desenvolver aplicações baseadas em Web, disponibilizando serviços e informações, respectivamente, em servidores de software e de Bancos de Dados (*Data Base – DB*). Um dos principais requisitos deste projeto consiste em estabelecer formatos padrão para os dados (esquemas) e uma linguagem amigável (*human friendly*) para sua representação (notação), compatível com ambiente Web/DB. A expressão “Ambiente de Arquivos” sintetiza a dupla definição, esquema/notação, tema deste trabalho.

1. INTRODUÇÃO

O Laboratório de Metrologia Nuclear (LMN), fundado em 1964, desenvolve diversas atividades, como:

- SERVIÇOS:
 - produção de amostras radioativas padronizadas;
 - ensino em Pós Graduação (Mestrado e Doutorado);
- METROLOGIA [1-6]:
 - mapeamento do fluxo neutrônico do reator IEA-R1;
 - padronização de radionuclídeos e amostras radioativas;
 - determinação de parâmetros nucleares:
 - seções de choque para nêutrons;
 - intensidades de transições gama;
 - meias-vidas de radionuclídeos e de transições metaestáveis.
- ATUALIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO [7-26]:
 - sistemas e metodologias de medida;
 - software (aquisição/análise de dados; calibração; simulação; ferramentas auxiliares).

O desenvolvimento de software, classe à qual pertence o presente trabalho, pode ser subdividido em categorias, de acordo com a finalidade:

- calibração de sistemas e obtenção de curvas de eficiência de detecção;
- aquisição de dados em sistemas de medida para obtenção de “informação bruta”;
- análise de dados de aquisição para obtenção de parâmetros, gráficos, tabelas etc.;
- ajuste de dados experimentais (*fitting*);
- simulação para obtenção de dados e previsão de resultados pelo método de Monte Carlo.

Como em outras atividades, o desenvolvimento de software busca por novas tendências e ferramentas. Em trabalho recentemente aceito para publicação (outubro de 2019) [26], descreve-se o programa de análise de coincidências por software, denominado *Coincidence Analysis Task* (CAT), primeiro aplicativo do LMN escrito em linguagem C++ a utilizar orientação a objetos, *Object-oriented Programming* (OOP). Técnicas OOP ampliam o conceito de reutilização de código, com a criação de classes e ferramentas para o encapsulamento de informações e funcionalidades, disponibilizadas em bibliotecas para uso em outros aplicativos. CAT inclui bibliotecas de uso geral, como:

- elementos e sistemas (descrição e configuração de sistemas, arranjos e componentes);
- elementos químicos e (rádio)isótopos (número atômico e de massa; constantes);
- grandezas físicas (prefixo, unidade, valor, incerteza), com sobrecarga de funções matemáticas para suporte à propagação de incertezas.
- pulsos elétricos (sinais de detecção das radiações: altura e instante de ocorrência);
- espectros de distribuição de energia (histogramas);
- distribuição de tempos de coincidências beta/gama;
- tabelas de dados de extrapolação de eficiência de contagem beta;
- ajuste linear de dados de extrapolação.

O programa CAT foi, assim, brevemente apresentado, por constituir a matéria escolhida para desenvolvimento do ambiente de arquivos. O projeto tem o objetivo de contemplar diferentes áreas e aplicações, tendo início com a reformulação de CAT, para a criação de uma nova versão Web, denominada Wild CAT (WCAT).

2. AMBIENTE DE ARQUIVOS

O software desenvolvido no LMN segue basicamente o paradigma procedimental, que utiliza funções e rotinas, em código estruturado. Como mencionado, CAT introduz conceitos de OOP, incluindo bibliotecas que podem ser “ligadas” (*linking*) a qualquer programa em tempo de compilação, de modo a disponibilizar toda funcionalidade incorporada (algoritmos e funções; classes e objetos; etc.), sem a necessidade de reescrever ou incluir código fonte (reutilização de código objeto, previamente compilado).

Independentemente da abordagem adotada, os programas operam em modo *offline* e os parâmetros necessários devem ser editados manualmente pelo operador/ usuário. Os arquivos de entrada e saída (dados, configurações e resultados) possuem formato texto (ASCII) sem padrão definido (*custom*), dificultando o intercâmbio de dados entre programas e a sua utilização (dados e programas) em máquinas ou plataformas diferentes.

Para contornar os problemas apontados é necessário adotar estratégias como a padronização de formatos para dados e arquivos (compatível com diferentes linguagens e plataformas), a utilização de Bancos de Dados (*Data Base – DB*) e o uso de abordagem de desenvolvimento baseada em Web.

Para representação de dados escolheu-se o padrão JSON (*JavaScript Object Notation*) [27], por atender aos requisitos mencionados:

- suportado pelas principais linguagens de programação, como JavaScript (nativo), Node.js (idem), C++ e Python [28-31], entre muitas outras;
- amplamente utilizado em ambiente Web como formato de intercâmbio de mensagens e dados;
- sua versão em notação binária, BSON [32] (*Binary JSON*), é utilizada por gerenciadores DB como MongoDB [33], ferramenta também adotada neste projeto.

O formato JSON baseia-se na estrutura {“chave”: “valor”}, como mostra a Figura 1, na qual se define um objeto “range”, representando um intervalo de valores de tensão elétrica (V), em ponto flutuante. Incluem-se uma faixa principal, [0.0, 10.0], uma região de sobre escala, (10.0, 13.0), além de informações auxiliares: cabeçalho, conjunto de autores [*array*] e versão.

Figura 1 – Versão inicial de objeto “range” em notação JSON, idealizado para o programa WCAT.

```
{
  "description": "Definition of a numeric range",
  "authors": [
    {"id": "authorDB#Denise", "name": "Denise Simões Moreira"},
    {"id": "authorDB#Fabio", "name": "Fábio de Toledo"},
    {"id": "authorDB#Franco", "name": "Franco Brancaccio"},
    {"id": "authorDB#Marina", "name": "Marina Fallone Koskinas"},
    {"id": "authorDB#Mauro", "name": "Mauro da Silva Dias"}
  ],
  "version": {"startYear": 2017, "versionYear": 2019, "number": "1.0.0"},
  "range": {}
}
```

A complexidade dos objetos em formato JSON varia conforme a necessidade. Como exemplo, apresentam-se três versões simples de um objeto “pessoa”, contendo apenas o nome completo como informação:

- “pessoa”: {“nome”: “Joaquim Leme”};
- “pessoa”: {“primeiroNome”: “Joaquim”, “sobrenome”: “Leme”};
- “pessoa”: {“nome”: {“primeiro”: “Joaquim”, “família”: “Leme”}}.

Deste modo, o objeto “pessoa” poderia incluir outros atributos, como peso, estatura, data e local de nascimento, endereço, e-mail, formação, profissão, local de trabalho, interesses etc.

2.1. Informações e Representação JSON

Toda informação em WCAT será representada em notação JSON, para armazenamento em bancos de dados MongoDB. Enumeram-se abaixo algumas categorias de objetos JSON idealizados para WCAT, com exemplos ilustrativos quando possível:

- variáveis: “count”: {“value”: 27479};
- objetos: “pulse”: {“height”: [7.13, “V”], “timeStamp”: [12345678.9, “ns”]}.
- arquivos (DB):

- elementos e itens (descrição de sistemas de medida e de análise: detetores, módulos eletrônicos e software; amostras e fontes radioativas etc.);
- constantes físicas e parâmetros (meias-vidas de decaimento; intensidades de emissão gama; seções de choque etc.);
- configuração de aquisição (data; descrição; id da amostra alvo; tempo de medida; id do operador; nomes dos arquivos de dados etc.);
- dados de aquisição (arquivos de dados: valores obtidos para análise posterior), compostos por registros dos pulsos de detecção nuclear: [amplitude, instante], como no exemplo acima (objeto “pulse”);
- configuração de análise (id da medida; data; data de referência; parâmetros; id do operador; nomes dos arquivos de resultados etc.);
- resultados de análise (espectros: beta, gama e distribuição de tempos de coincidências; tabela de extrapolação; dados de ajuste; relatório síntese etc.).

2.2. Desenvolvimento de Software

A abordagem de desenvolvimento Web também permite efetuar a hospedagem de software, oferecendo acesso a programas ou serviços. Utilizando navegadores (*browsers*) ou aplicativos apropriados, em diferentes plataformas ou dispositivos (*desk* ou *laptops*, *tablets*, *smartphones*), é possível acessar as informações armazenadas e executar qualquer tarefa disponível, como *fitting* de dados experimentais, elaboração de gráficos, análise de conjuntos de dados, entre outros.

A padronização (ambiente de arquivos) também é requisito para que diferentes serviços tenham acesso compartilhado a dados (ver exemplo no final desta seção).

Algumas vantagens das técnicas de desenvolvimento Web são apresentadas na Tabela 1, em que se efetua, de forma simplificada, o confronto entre duas abordagens, conforme as seguintes considerações:

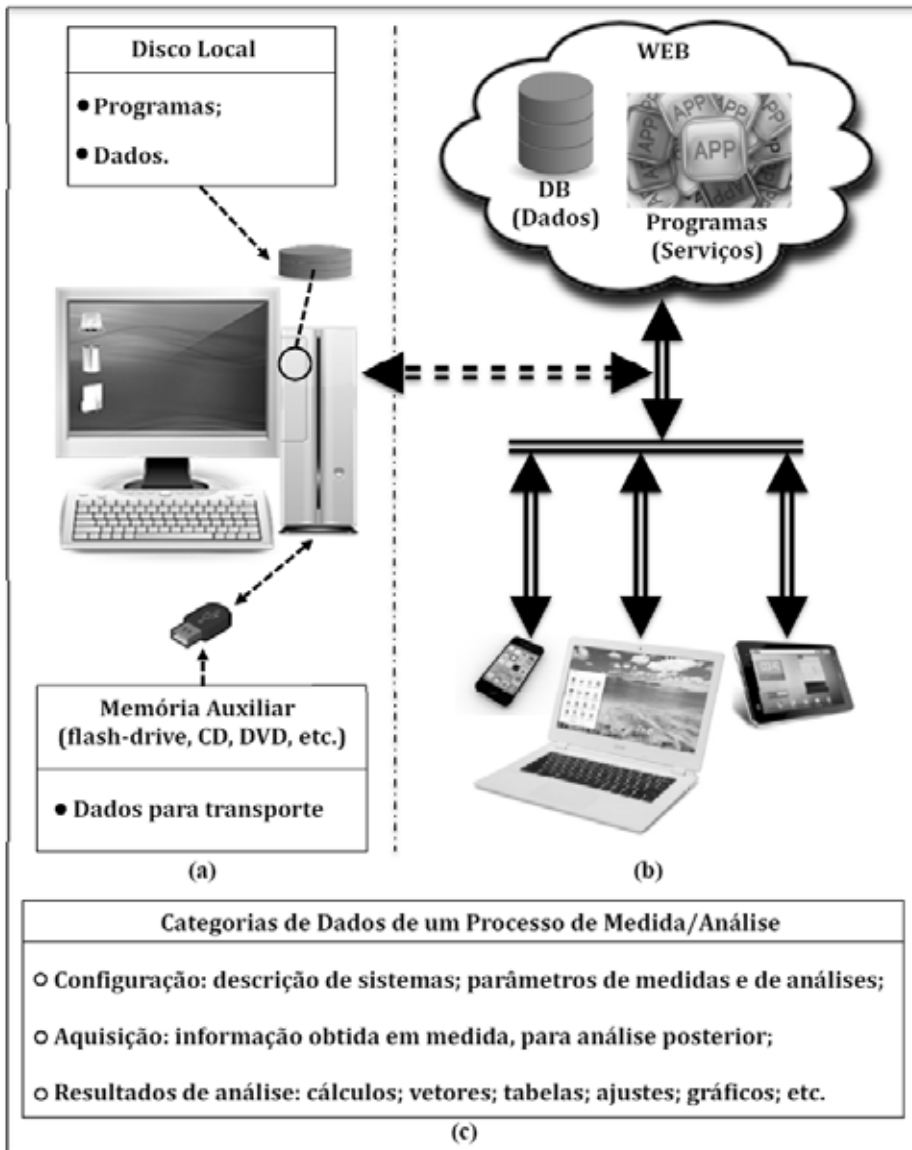
- a abordagem de programação adotada até o presente (conforme descrição no início da seção 2) recebe a denominação “Convencional”;
- à proposta de dados e serviços globalmente acessíveis, denomina-se “Web”;
- estabelece-se um paralelo entre as abordagens (dispostas em duas colunas), situando-se horizontalmente os critérios de comparação (linhas).

Tabela 1 – Comparação entre abordagens de desenvolvimento de software, aqui denominadas Convencional e Web

Convencional	Web
Instalação de Programas: Necessária em todas as máquinas em que se deseja executá-los.	Instalação local de Programas: <i>Browser</i> ou aplicativo de acesso Web (ver Hospedagem em Servidores).
Plataforma: Normalmente monoplataforma (Windows, Linux ou Mac); É necessário (re)compilar e instalar o programa em cada plataforma.	Plataforma: Multiplataforma (todas: Windows, Linux, Mac e móveis); Compilação única (<i>Deploy</i> em Servidor).
Operação em Modo Offline: Dados e parâmetros acessíveis apenas localmente, por meio de discos, memórias flash etc.; Programas: v. Instalação de Programas .	Hospedagem em Servidores: Dados e parâmetros acessíveis globalmente, em bancos de dados (DB); Programas acessíveis em browsers ou aplicativos com acesso Web.
Execução: Poucos programas executam todas as tarefas, às vezes, apenas um programa generalista (configuração monolítica).	Execução: Serviços executam tarefas especializadas, como: leitura de dados, análise e cálculo; ajuste de dados (<i>fitting</i>); gráficos; edição de dados em DB etc.
Manutenção e Atualização: Trabalhosa, exigindo recompilação e reinstalação completas em todas as máquinas.	Manutenção e Atualização: Somente o serviço alterado deve ser reinstalado no respectivo servidor.

A Figura 2 esquematiza as diferenças entre as abordagens de programação apresentadas na Tabela 1 e sintetiza as diferentes categorias de dados de um processo de medida e análise.

Figura 2 – Representação das abordagens de programação (a) e (b) e categorização dos dados de medida e análise (c).



(a) Convencional, com acesso local (restrito) a dados e programas;

(b) Web, onde dados e serviços são acessíveis globalmente;

(c) Tipos de dados de um processo (descritivos; parâmetros; resultados).

Serviços hospedados em Web (Tabela 1 e Figura 2) são normalmente independentes, podendo-se utilizar diferentes linguagens em sua codificação (Java, JavaScript, Python, C++ etc.). Entretanto, diferentes serviços podem estabelecer

comunicação para intercâmbio de dados que compartilham o mesmo formato (esquema). Como exemplo, considere-se o seguinte cenário:

- **Data:** conjunto de dados, em formato padrão, obtidos em uma medida;
- **Result:** esquema padrão para dados, idealizado para a produção de gráficos;
- **MyCalc:** serviço de processamento:
 - Entrada: objeto **Data**;
 - Saída: objeto **CalcResult** (resultado, com esquema **Result**);
- **MyFit:** serviço para ajuste de dados experimentais (*fitting*):
 - Entrada: objeto com esquema **Result** (obtidos com **MyCalc** ou outros);
 - Saída: objeto **FitResult** (resultado, com esquema **Result**);
- **MyGraph:** serviço que produz gráficos:
 - Entrada: objetos com esquema **Result** (obtidos com **MyCalc**, **MyFit**, ou outros);
 - Saída: objeto de imagem, **GraphResult** (resultado: gráfico desejado);

Neste exemplo, os objetos **CalcResult** (saída de **MyCalc**) e **FitResult** (saída de **MyFit**) compartilham o esquema **Result**, também utilizado para os dados de entrada do serviço **MyGraph**, de modo que este último pode gerar curvas para os dois resultados (processo e ajuste). O esquema **Result** encapsula a informação necessária à obtenção de gráficos: dados; título; eixos (nomes; tipo: linear, logarítmico); categoria (dispersão; linhas; barras; histograma; pizza; área; 2D, 3D); etc. O serviço **MyGraph** pode ser utilizado por qualquer outro que entregue objetos com esquema **Result**. Em particular, observa-se que o mesmo esquema pode ser utilizado para funções distintas (neste caso, *fitting* e gráfico: **MyFit** utiliza o esquema **Result** para seus objetos de entrada e de saída).

3. CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta os requisitos para desenvolvimento de aplicações Web, bem como as medidas adotadas pelo LMN para atingir esse objetivo. Destaca-se a necessidade de padronização dos formatos da informação, para permitir o intercâmbio de dados entre serviços e o acesso a bancos de dados (DB), estabelecendo-se o formato JSON como língua franca. Como projeto

piloto, optou-se por converter o programa CAT para análise de coincidências por software em uma nova versão Web, denominada Wild CAT (WCAT). Arquivos e variáveis internas utilizados por CAT estão sendo alterados para o formato JSON (dados de entrada e saída; configurações; etc.). Testes de software estão em curso (programação Web; MongoDB; *inter-process communication*, IPC; processos *child*; produção de gráficos; *big numbers* para compressão de dados em base 64; *data fitting*; etc.). Funcionalidades previstas para inclusão em CAT serão desenvolvidas como serviços em WCAT, como busca de picos, compensação de contagem de fundo (linha de base), gráficos e ajuste de dados experimentais a qualquer função matemática (CAT dispõe somente de ajuste à função de primeiro grau). Os serviços desenvolvidos em WCAT ficam disponíveis a outros projetos, citando-se como exemplo a aplicação Web prevista para Análise de Ativação Neutrônica, que poderá utilizar os serviços de busca de picos e cálculo de áreas, para a determinação da composição das amostras alvo e a quantificação de elementos de interesse.

REFERÊNCIAS

1. KOSKINAS, M. F.; DIAS, M. S. Measurement of the gamma-ray probability per decay of ^{31}Si . *Applied Radiation and Isotopes*, v. 44, p. 1209-1211, 1993.
2. DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Activity determination of ^{75}Se radioactive solution by absolute method. *Phys. Med. Biol.*, v. 39a, p. 798, 1994.
3. ATTIE, M. R. P.; KOSKINAS, M. F.; DIAS, M. S.; FONSECA, K. A. Absolute disintegration rate measurements of ^{67}Ga . *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, v. 49, n. 9-11, p. 1175-1177, 1998.
4. KOSKINAS, M. F.; FONSECA, K. A.; DIAS, M. S. Disintegration rate measurement of a ^{152}Eu solution. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, v. 56, p. 441-445, 2002.
5. BACCARELLI, A. M.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F.; BRANCACCIO, F. Standardization of ^{18}F by means of $4\pi(\text{PS})\beta\text{-}\gamma$ plastic scintillator coincidence system. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v.55, n. 3, p. 1767-1773, 2008.
6. DIAS, M. S.; BRANCACCIO, F.; TOLEDO, F.; KOSKINAS, M. F. Disintegration rate, gamma-ray emission probabilities and metastable half-life measurements of ^{67}Ga . *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, ICRM 2013, v. 87, p. 126-131, 2014.
7. DIAS, M. S. *Calibração de um sistema de câmara de ionização de poço $4\pi\text{-}\gamma$ para medidas de atividade de radionuclídeos*. 1978. Dissertação (Mestrado) –

Instituto de Energia Atômica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1978.

8. DIAS, M. S.; RENNER, C. Si(Li) efficiency curve for X-ray parallel beam. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 193, p. 91, 1982.

9. KOSKINAS, M. F. *Desenvolvimento de um sistema de coincidência para a medida absoluta da atividade de radionuclídeos empregando detectores de barreira de superfície*. 1988. 140 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), 1988.

10. KOSKINAS, M. F.; DIAS, M. S. Coincidence system for radionuclide standardization using surface barrier detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. A280, p. 327-331, 1989.

11. DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Accidental summing correction in ^{125}I activity determination by the sum-peak method. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 9, p. 945- 948, 1995.

12. BRANCACCIO, F. *Automatização de um sistema de medidas de correntes produzidas por câmaras de ionização e aplicação na calibração do ^{18}F e ^{153}Sm* . 2002. 94 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2002.

13. BRANCACCIO, F.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. Automatic system for ionization chamber current measurements. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, v. 61, p. 1339-1342, 2004.

14. DIAS, M. S.; PIUVEZAM FILHO, H.; BACCARELLI, A. M.; TAKEDA, M. N.; KOSKINAS, M. F. Monte Carlo simulation of β - γ coincidence system using plastic scintillators in 4π geometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Elsevier, v. A 580, p. 380-383, 2007.

15. DIAS, M. S.; TAKEDA, M. N.; KOSKINAS, M. F. Application of Monte Carlo simulation to the prediction of extrapolation curves in the coincidence technique. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier, v. 64, p. 1186-1192, 2006.

16. TOLEDO, F.; BRANCACCIO, F.; LAPOLLI, A.; DIAS, M. S. Design of electronic system with simultaneous registering of pulse and event time applied to $4\pi\beta$ - γ coincidence method. In: IEEE 2008 NUCLEAR SCIENCE SYMPOSIUM; MEDICAL IMAGING CONFERENCE; 16TH ROOM TEMPERATURE SEMICONDUCTOR DETECTOR WORKSHOP, 19-25 out. 2008, Dresden/Alemanha. *2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference*

Record, 2008. p. 1003-1005. DOI: 10.1109/NSSMIC.2008.4774564. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/4774564>.

17. DIAS, M. S. *LOGFIT*: código para ajustes logarítmicos. Relatório interno, LMN IPEN, 1997.

18. DIAS, M. S. *LINFIT*: código para ajustes lineares. Relatório interno, LMN IPEN, 1999.

19. DIAS, M. S. *ALPINO*: código para obtenção de atividades e eficiências de contagem com espectrômetro REGe. Relatório interno, LMN IPEN, 2000.

20. DIAS, M. S. *DILUIP7*: código para cálculo de atividade, com o sistema de coincidências, convencional com contadores. Relatório interno, LMN IPEN, 2000).

21. DIAS, M. S. *CONTAC9*: código para cálculo de atividades do sistema de coincidências TAC. Relatório interno, LMN IPEN, 2001.

22. DIAS, M. S.; TAKEDA, M. N.; KOSKINAS, M. F. Cascade summing corrections for REGe spectrometers by the Monte Carlo method. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 56, p. 105- 109, 2002.

23. DIAS, M. S. *SCTAC*: código para cálculo de atividade baseado em medidas de contagem de coincidências por *Software*. Relatório interno, IPEN-CNEN/SP, 2010.

24. DIAS, M. S.; TAKEDA, M. N.; TOLEDO, F.; BRANCACCIO, F.; TONGU, M. L. O.; KOSKINAS, M. F. Improvements in the Monte Carlo code for simulating $4\pi \beta(\text{PC})-\gamma$ coincidence system measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Elsevier, NIMA-D-12-00550R1, 2013.

25. BRANCACCIO, F. *Metodologia de aquisição de dados e análise por software, para sistemas de coincidências $4\pi\beta-\gamma$ e sua aplicação na padronização de radionuclídeos, com ênfase em transições metaestáveis*. 2013. 146 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/T.85.2013.tde-03102013-104013. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-03102013-104013/pt-br.php>.

26. BRANCACCIO, F.; DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F.; MOREIRA, D. S.; TOLEDO, F. Data analysis software package for radionuclide standardization with a digital coincidence counting system. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 155, p. 1-10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108900>.

27. JSON. Site oficial. Disponível em: <https://www.json.org>.

28. JavaScript. Site oficial. Disponível em: <https://developer.mozilla.org/en-US/docs/Web/JavaScript>.
29. Node.js. Site oficial. Disponível em: <https://nodejs.org/en>.
30. C++. Site oficial. Disponível em: <http://www.stroustrup.com/C++.html>.
31. Python. Site oficial. Disponível em: <https://www.python.org>.
32. BSON. Site oficial. Disponível em: <http://bsonspec.org>.
33. MongoDB. Site oficial. Disponível em: <https://www.mongodb.com>.

ANÁLISE DA PUREZA RADIOATIVA DE IODO-125 PRODUZIDO NO REATOR NUCLEAR IEA-R1 PELO MÉTODO DE ESPECTROMETRIA GAMA E COMPARAÇÃO COM A EXIGÊNCIA INTERNACIONAL

Ruanyto W. Correia, Carlos A. Zeituni

Centro de Tecnologia das Radiações – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
ruanyto@usp.br

RESUMO

Neste trabalho, uma metodologia teórico-experimental foi desenvolvida para análise de iodo-125 por espectrometria gama no Detector de Germânio de Alta Pureza (HPGe) da ORTEC. As amostras de iodo-125 foram produzidas por ativação neutrônica no reator nuclear IEA-R1 a partir de xenônio-124 encapsulado em compartimentos de alumínio sob o fluxo da ordem de 5×10^{13} nêutrons.cm⁻².s⁻¹ por um período de 60 horas. Depois de serem irradiadas, as capsulas foram abertas e lavadas em meio alcalino para extração do iodo depositado nas paredes internas. A amostra final foi armazenada em frascos padrões de acrílico para a análise em espectrometria gama. Para calibração do HPGe as eficiências no fotopico foram

medidas entre 0 e 700 keV usando uma fonte de calibração certificada (bário-133) com atividade bem conhecida. A curva de eficiência foi determinada para uma faixa de energia que cobrisse a região de interesse para o iodo-125 e os subprodutos gerados na reação nuclear. No processo de ativação, iodo-126 foi formado como subproduto indesejado, e esse radionuclídeo foi medido. Com o detector calibrado, foi feita a análise da pureza radionuclídica das amostras para certificar os padrões de qualidade internacionais estabelecidos para medicamentos radioativos.

1. INTRODUÇÃO

O iodo-125 é um radionuclídeo atraente e utilizado para uma variedade de aplicações médicas devido às suas características nucleares favoráveis, dentre elas a braquiterapia. A meia-vida do iodo-125 fornece vantagens logísticas para facilitar o fornecimento a locais distantes do local de produção do reator. Ele é o radioisótopo preferido em procedimentos de radioimunoensaio para estimar concentrações nanomolares de biomoléculas como hormônios e drogas em matrizes biológicas complexas [1].

O iodo-125 produzido para utilização em pesquisas laboratoriais apresenta pureza radionuclídica maior ou igual a 99,1%, a quantidade de iodo-126 deve ser de no máximo 0,9% [2].

Na produção de iodo-125 para uso no corpo humano são exigidos padrões de qualidade mais rigorosos, estes padrões estão estabelecidos em regulamentações como a 21CFR361.1 do USFDA (United States Food e Drug Administration), que trata de medicamentos radioativos para braquiterapia [3], e a Diretiva Europeia 93/42/EEC modificada pela diretiva 2007/47/EC sobre dispositivos médicos [4]. Dos fabricantes que produzem o iodo-125 ultrapuro se destacam a canadense McMaster e a alemã Eckert & Ziegler BEBIG, que apresentam as seguintes características de pureza radionuclídica:

Tabela 1 – Comparativo de duas fabricantes de iodo-125 ultrapuro

MacMaster	Eckert & Ziegler BEBIG
Iodo-125 > 99,9%	Iodo-125 \geq 99,9%
Iodo-126 < 0,005%	Iodo-126 \leq 0,005%

Fontes: MACMASTER, 2018. ECKERT & ZIEGLER BEBIG, 2018. COSTA, O. L, 2015.

É obrigatório e indispensável a quantificação do iodo-126, pois ele é um contaminante indesejável da reação nuclear que apresenta altas energias de emissão gama (388,6 keV, 666,3 keV) e tempo de meia-vida de 12,9 dias [5]. Essa energia

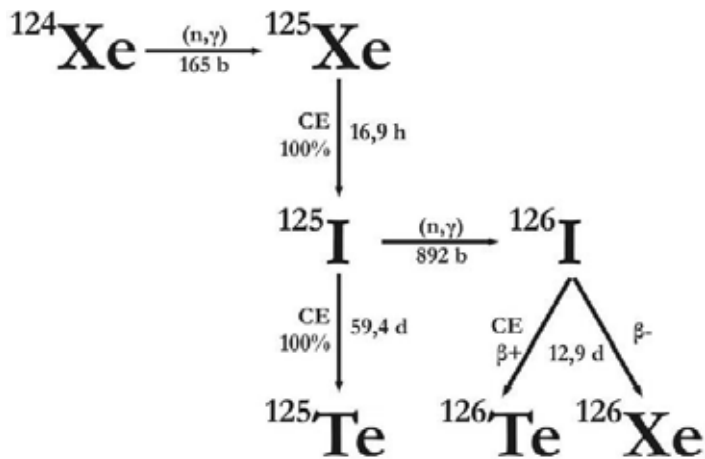
proporciona altas doses radioativas às células do corpo humano, sendo considerada maléfica para o tratamento.

No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), por meio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), importa e distribui sementes de iodo-125 para clínicas e hospitais em todo território nacional, para o tratamento de câncer conhecido como braquiterapia intersticial, na qual uma pequena fonte radioativa de iodo-125 é implantada dentro do volume do tumor, ou muito próxima a ele [6]. Com o intuito de diminuir os custos deste procedimento médico e viabilizar sua disponibilidade para hospitais da rede pública de saúde foi feito um estudo e desenvolvido uma nova tecnologia de fabricação de sementes de iodo-125 [7, 8] utilizadas em procedimentos de braquiterapia no Brasil. Para fechar o ciclo de nacionalização deste produto, tornou-se necessário também a produção nacional do iodo-125. O iodo-125 é fabricado em poucos lugares do mundo, que disponham de um reator nuclear com um alto fluxo de nêutrons, e equipe técnica que domine o *know-how* da produção [2].

1.1. Rota de Produção do Iodo-125

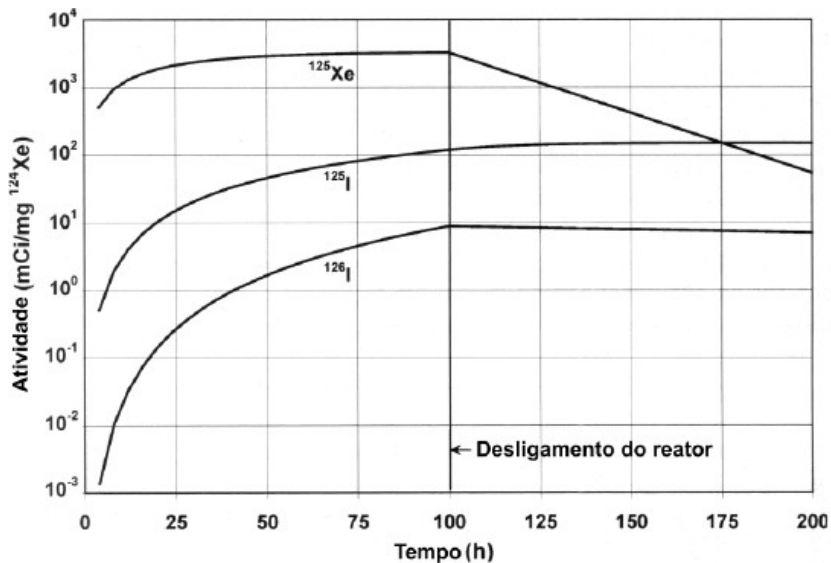
O iodo-125 é produzido em reator nuclear a partir do xenônio-124. Ele decai por captura eletrônica e conversão interna para o telúrio-125 (Figura 1). No processo, emite fótons de 27 keV, 31 keV e 35 keV [5], com energia média de 29 keV. Em virtude da baixa energia média de emissão, seus fótons têm pouco poder de penetração. O isótopo possui uma meia-vida de 59,4 dias [2].

Figura 1 – Rota de produção do iodo-125 em reator.



No decorrer da reação nuclear, paralelo à formação de iodo-125 é produzido iodo-126 como subproduto. Isso ocorre devido à seção de choque do iodo-125 formado ser maior que a seção de choque do xenônio-124 que ainda está presente na amostra sofrendo irradiação. Assim, a probabilidade do iodo-125 receber um nêutron é maior. É possível observar que a relação entre a quantidade produzida de iodo-125 e iodo-126 apresenta grande vantagem para o iodo-125 nas primeiras horas de irradiação, esta vantagem diminui gradativamente com o aumento do período de irradiação como pode ser visto na Figura 2 [9]. Depois de terminada a reação nuclear o mais indicado para eliminar a contaminação de iodo-126 seria esperar que ele decaísse e diminuísse sua atividade na amostra irradiada.

Figura 2 – Produção de iodo-125 a partir de um alvo de xenônio natural.



2. METODOLOGIA

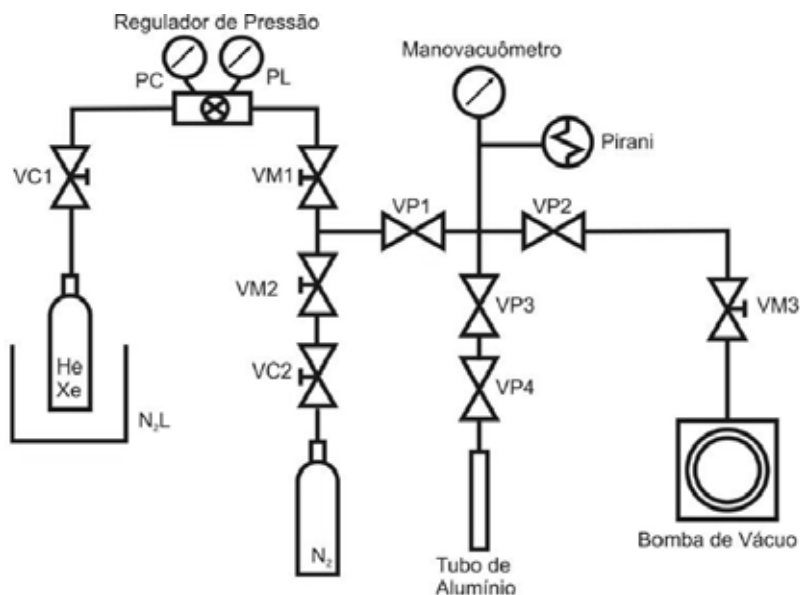
2.1. Sistema de Carga de Gás

Para o preenchimento das cápsulas com xenônio foi construído um sistema de carga de gás (Figura 3) [2]. Este sistema é composto por:

- Cilindro de gás para carga (hélio para teste de vazamento, ou xenônio para irradiação);
- Armadilha fria de nitrogênio líquido (N2L);
- Cilindro de nitrogênio para ventilação do sistema;

- Válvulas de abertura/fechamento de cilindro (VC1 e VC2);
- Regulador de pressão para o gás de carga;
- Válvulas manuais (VM1, VM2 e VM3);
- Válvulas com atuador pneumático da Swagelok, modelo 4BK série 1, para gases de alta pureza (VP1, VP2, VP3 e VP4);
- Manovacuômetro;
- Sensor de vácuo tipo Pirani;
- Bomba de vácuo mecânica.

Figura 3 – Diagrama do Sistema de carga de gás em tubo de alumínio.



2.2. Ativação Neutrônica no Reator Nuclear IEA-R1

Depois de encapsuladas, foram enviadas ao reator duas amostras de xenônio natural (XEN001.1, XEN002.1) para irradiação. As amostras foram colocadas no dispositivo Eira 15 posição 34A e prateleiras 4 e 5 respectivamente, e submetidas a um fluxo da ordem de 5×10^{13} nêutrons.cm⁻².s⁻¹ por um período de sessenta horas.

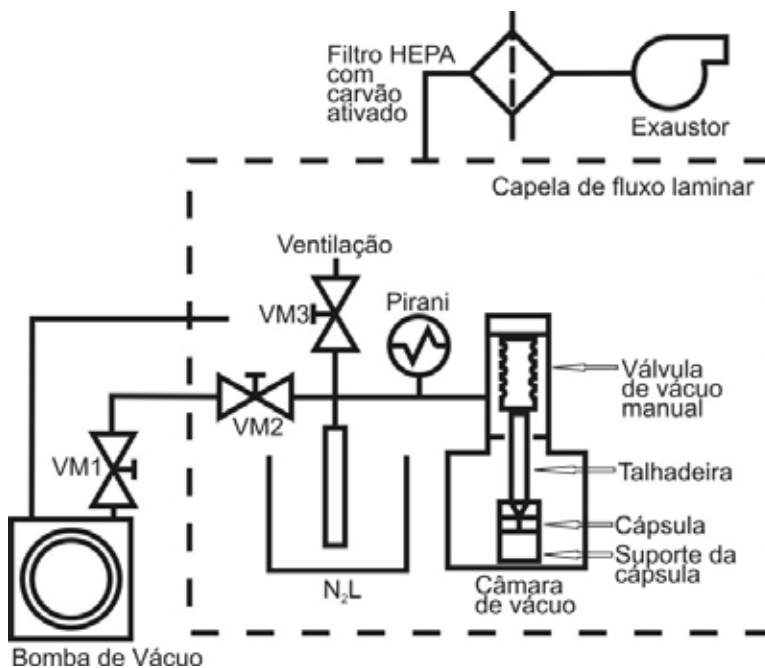
2.3. Abertura da Cápsula e Recuperação do Gás

A Figura 4 representa um diagrama do Sistema de abertura das cápsulas de alumínio para recuperação do gás xenônio [2]. O sistema é composto por:

- Câmara de vácuo;

- Suporte para a cápsula;
- Talhadeira;
- Válvula de vácuo manual (que aciona a talhadeira);
- Válvulas de vácuo (VM1, VM2 e VM3 para controle da pressão no sistema);
- Tubo de alumínio;
- Armadilha fria de nitrogênio líquido (N₂L);
- Sensor de vácuo tipo Pirani;
- Bomba de vácuo mecânica; e
- Capela de fluxo laminar equipada com filtro HEPA com carvão ativado e exaustor.

Figura 4 – Diagrama do Sistema de abertura das cápsulas de alumínio para recuperação do gás xenônio.



2.4. Lavagem das cápsulas com NaOH e análise radionuclídica

Depois da abertura da cápsula, foi feita uma lavagem com NaOH para extração do iodo adsorvido nas paredes internas. A solução formada foi armazenada em frascos padrões de acrílico e analisada por espectrometria gama com Detector de Germânio Hiperpuro.

O Detector foi configurado para a análise em questão e calibrado com uma fonte de bário-133 para abranger todo o espectro energético da amostra, de 0 à 700 keV. A análise fornece a medida da atividade da amostra, sendo essa grandeza essencial para o cálculo de pureza radionuclídica.

3. RESULTADOS

Cada amostra foi medida por um período de seiscentos segundos no espectrômetro gama e apresentaram os seguintes resultados (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores para atividade de iodo-125 e iodo-126 produzidos

	Atividade de iodo-125 por volume de solução (Bq/μL)	Atividade de iodo-126 por volume de solução (Bq/μL)	Atividade total iodo-125 (Bq)	Atividade total iodo-126 (Bq)	Pureza de iodo-25 (%)
XEN001.1	57305 ± 31	34,59 ± 0,02	(229,22 ± 0,12)x10 ⁵	(13,84 ± 0,01)x10 ³	99,94
XEN002.1	75791 ± 41	30,00 ± 0,02	(303,17 ± 0,16)x10 ⁵	(12,00 ± 0,01)x10 ³	99,96

4. CONCLUSÕES

Foi demonstrado que é possível a produção do radionuclídeo iodo-125 no reator IEA-R1 do IPEN por meio do método de ativação neutrônica. O sistema projetado para fazer a abertura das cápsulas e o sistema de detecção radionuclídica demonstraram grande reprodutibilidade e exatidão em seus resultados. Sendo assim, o IPEN tem plenas condições de iniciar sua fabricação própria do iodo-125 para aplicações medicinais e medicamentos radioativos, nacionalizando a produção.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo financiamento do projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. JOSHI, P. V.; JAGADEESAN, K. C.; MANOLKAR, R. B.; MATHAKAR, A. R.; THAKARE, S. V.; PILLAI, M.R.A. Production of I-125 from neutron irradiation of natural Xe gas and a wet distillation process for radiopharmaceutical

applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n.25, p. 8575-8582, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie301063h>.

2. COSTA, O. L. *Estudo e desenvolvimento de uma nova metodologia de produção de iodo-125 a partir de xenônio-124 pelo método de ativação neutrônica*. 2015. 157 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear –Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2015. DOI: 10.11606/T.85.2015.tde-23102015-094126.

3. USFDA – United States Food and Drug Administration. Medical Devices. Disponível em: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?FR=361.1>. Acesso em: 21 out. 2019.

4. EC – European Commission. Medical Devices. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:31993L0042>. Acesso em: 21 out. 2019.

5. NUCLEIDE LARA. Atomic Nuclear Data. Disponível em: <http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php>. Acesso em 21 out. 2019.

6. IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Produtos e serviços comercializados pelo IPEN. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/conteudo/institucional/arquivos/ipen-produtos_servicos_comercializados.pdf. Acesso em: 21 out. 2019.

7. ROSTELATO, M. E. C. M. *Estudo e desenvolvimento de uma nova metodologia para confecção de sementes de iodo-125 para aplicação em braquiterapia*. 2005. 94 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2005.

8. ZEITUNI, C. *Dosimetria de fontes de iodo-125 aplicadas em braquiterapia*. 2008. 106 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Reatores) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2008.

9. KAR, A. *Novel 125I production and recovery system*. 2007. 67 p. Dissertation (Master of Science – Health Physics) – Texas A&M University, Texas, 2007.



Inaugurado em 1958, o reator IEA-R1 tem na pesquisa uma de suas principais funções, onde desenvolve trabalhos nas mais diversas áreas, indo desde a compreensão da própria operação de um reator nuclear, até estudos sobre a estrutura interna do núcleo atômico.

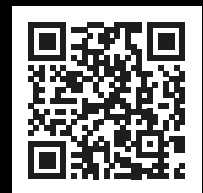
Dentre as diversas linhas de pesquisa trabalhadas no IEA-R1, destacam-se, por exemplo, os trabalhos com a técnica de análise por ativação neutrônica, os trabalhos relacionados à metrologia das radiações, bem como os estudos voltados à compreensão de estruturas de materiais, como o imageamento com nêutrons, a difração de nêutrons ou os estudos de interações hiperfinas.

O IEA-R1 também se destaca pela contribuição à física médica, com a produção e estudo de radioisótopos, tendo papel de destaque na formação de recursos humanos e produzindo extensa bibliografia no meio acadêmico.

A sinergia entre produção, pesquisa tecnológica e científica e formação de recursos humanos, faz do reator IEA-R1 um dos equipamentos mais importantes e prolíficos na área científica no Brasil, com mais de 60 anos de história já escrita, e com muita história a escrever.



openaccess.blucher.com.br



Blucher Open Access