

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 graus 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.