

Análise Por Ativação De Fósforo Com Nêutrons De 14 MeV, Utilizando Um Acelerador Tipo Van De Graaff

Professores Responsáveis

Dra. Ieda Irma Lamas Cunha, Msc. José Roberto Berretta.

Participantes

Alexandre Lima Correia (IFUSP), Antonio Carlos F. dos Santos (PUC-RJ),
Fábio Gerab (IFUSP), Guilherme Orengo de Oliveira (UFMS/FIC).

RESUMO

O objetivo do trabalho foi demonstrar a viabilidade do emprego do acelerador Van de Graaff na análise de radionuclídeos de meia vida curta, que possibilita análises instrumentais com resultados rápidos sem a necessidade de recorrer a métodos químicos laboriosos. Foi determinado o teor de fósforo em amostras de leite, osso animal e amostras de referência, sendo apresentada a sequência de etapas necessárias à análise de fósforo.

INTRODUÇÃO

O cálcio e o fósforo desempenham papéis fundamentais no metabolismo dos seres vivos e o controle desses elementos ajuda a prevenir problemas relacionados a osteomalácia óssea, raquitismo e no gado problemas de baixa fertilidade, perda de apetite, redução de peso e baixa produção de leite.

Para compreender melhor a dinâmica do cálcio e do fósforo e como ferramenta para pesquisas em nutrição animal, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de determinação destes elementos de forma rápida e precisa.

Dentre os métodos viáveis para a determinação do fósforo está a análise por ativação, que se desenvolveu praticamente junto com a energia nuclear, sendo que os primeiros trabalhos foram publicados ainda na década de 30 (1).

O princípio da análise por ativação está em expor o material a ser analisado a um bombardeio de partículas, fótons ou nêutrons de tal maneira que ocorra a formação de núcleos radioativos por meio de reações nucleares. A medida da radiação emitida por estes núcleos irá permitir análises qualitativas e quantitativas dos elementos presentes na amostra.

O núcleo do reator é a fonte de nêutrons térmicos mais intensa que se dispõe, porém o espectro de energia de nêutrons em um reator térmico é contínuo com uma faixa de energia que vai de alguns meV até 20 MeV.

A análise de fósforo pode ser feita por meio de nêutrons produzidos em um reator através da reação $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$. O radioisótopo ^{32}P formado é um emissor beta e para a contagem da amostra deve-se esperar o decaimento de emissores beta e gama ativados junto com o fósforo de maneira a evitar interferência nas

contagens. Esta espera pode demorar algumas semanas, como foi mostrado por *Oliveira(2)*.

Outro recurso para a análise do fósforo é o de se fazer uma separação química na matriz, eliminando assim os possíveis interferentes e só então proceder à contagem do ^{32}P . O inconveniente em se fazer uma separação química é o de ter um processo químico laborioso e distinto para cada matriz irradiada, o que faz com que a quantidade disponível da amostra para a análise nem sempre seja suficiente, como no caso de biópsia de ossos em animais.

Outra possibilidade de análise do fósforo é aproveitar o fluxo de nêutrons rápidos do espectro do reator e proceder à análise pela reação $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$, contando-se o ^{28}Al um emissor gama de 1778 keV com meia vida de 2,3 minutos. Esta análise tem algumas limitações, segundo *Alfassi(3)*, a análise do fósforo via nêutrons rápidos do reator só é viável quando a relação P/Al é maior que 10:1, pois o alumínio-27 é interferente para este tipo de análise. O radioisótopo alumínio-28 produzido via reação $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ é o mesmo radioisótopo produzido pelo fósforo-31 na reação $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$.

A análise por ativação também pode ser efetuada por meio de nêutrons rápidos produzidos por um gerador tipo Van de Graaff onde por meio da reação de fusão $\text{T}(d,n)^4\text{He}$ são produzidos nêutrons monoenergéticos de 14 MeV de energia(4,5). A primeira vantagem desta análise é que a secção de choque para a ativação dos elementos com nêutrons de 14 MeV é em geral baixa, este fato aliado ao espectro de energia dos nêutrons diminui a formação de interferentes na amostra. Do ponto de vista analítico, torna-se mais fácil o exame dos elementos formados, pois apresenta um espectro gama mais simples, aumentando a possibilidade da análise não destrutiva. Além disto, os radioisótopos formados pela ativação com nêutrons rápidos têm em geral meia vida mais curta que os formados pela ativação com nêutrons térmicos, o que leva a métodos de análise mais rápidos.

Em contrapartida dois problemas são evidentes: -baixo fluxo de nêutrons (máx de 10^9 a 10^{10} n/cm².s) em comparação com o fluxo obtido em reatores (10^{13} n/cm².s.), e a flutuação do fluxo durante as irradiações são fatores que influenciam na precisão e exatidão da análise e no limite de detecção.

O problema de baixo fluxo neutronico normalmente apresentado com o uso do gerador Van de Graaff, pode ser contornado irradiando-se várias vezes a mesma amostra e acumulando os espectros das contagens (irradiação cíclica).

A flutuação do fluxo de nêutrons incidente na amostra pode ser acompanhada durante a irradiação das amostras por meio de um sistema de contagem de nêutrons calibrado.

Considerando as dificuldades que ocorrem na análise do fósforo por análise por ativação quando se emprega os nêutrons produzidos no reator, neste trabalho é apresentado um método alternativo da análise do fósforo, utilizando os nêutrons rápidos produzidos em um gerador, que pode ser rotineiramente utilizado em diferentes matrizes, de forma a fornecer resultados rápidos e usando pequenas quantidades de material. Com essas características é um método viável para pesquisas em nutrição animal e em diagnósticos de doenças ósseas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Atividade induzida por um fluxo de nêutrons

A equação geral que fornece a atividade de uma amostra exposta a um determinado tempo t_i de irradiação em um fluxo de nêutrons e após o tempo t_c de espera é bem conhecida na literatura(6,7), e é dada por:

$$A = \frac{N\phi\sigma_m f F(1 - e^{-\lambda t_i})(e^{-\lambda t_c})}{M} \quad (1)$$

em que:

A= atividade da amostra após um tempo de decaimento t_c ;

N= $6,02 \times 10^{23}$ (n° de Avogadro);

ϕ = fluxo de nêutrons em nêutrons/cm².s;

σ = secção de choque para a reação em cm²;

m = massa da amostra em gramas;

f = fração do isótopo que irá sofrer ativação;

F= fração do elemento que irá sofrer a ativação quando o alvo é um composto químico;

λ = constante de desintegração do radionuclídeo formado calculado como $\ln 2/T_{1/2}$;

t_i = tempo de irradiação;

M= massa atômica do elemento.

t_c = tempo de decaimento entre o final da irradiação e o início da contagem.

A atividade A da amostra é determinada por meio de um sistema de contagem com eficiência de detecção para a radiação bem determinada usando a Equação 2.

$$A = \frac{C_{\text{obs}} \lambda}{\epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_c})} \quad (2)$$

em que:

C_{obs} = contagem registrada no sistema de detecção;

ϵ = eficiência de detecção da radiação gama para a energia observada;

f_{γ} = intensidade da radiação gama emitida;

t_c = tempo de contagem.

Monitoração do fluxo de nêutrons

Este método utiliza um detector de nêutrons para acompanhar toda a flutuação neutrônica durante a irradiação. Com o detector previamente calibrado por meio de um monitor de fluxo, é possível fazer as devidas correções(4).

O método constitui-se em duas fases distintas:

- a) calibração do detector BF₃;
- b) acompanhamento da produção de nêutrons durante a irradiação, através do detector BF₃ calibrado.

Para a calibração do detector BF₃, pode-se utilizar o alumínio, pois possui duas reações nucleares com nêutrons rápidos e com meias-vidas distintas a saber: $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$, $T_{1/2}=14,97\text{ h}$ e $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$, $T_{1/2}=9,47\text{ min}$.

Durante a irradiação da folha de alumínio, o sistema de detecção de nêutrons (detector BF₃) acompanha toda a variação temporal de fluxo, registrando em um analisador multicanal (MCA), que funciona em modo de multiscaler (MCS).

Efetuada-se a medida da contagem do monitor de alumínio, determina-se a atividade do ^{24}Na por meio da Equação 2 e depois substitui-se o valor da atividade na Equação 1 para obtermos o fluxo ϕ . Este fluxo ϕ representa um fluxo médio (ϕ_m) e corresponde a uma contagem média registrada no sistema BF₃ (C_m), ou seja, o fluxo de nêutrons é diretamente proporcional às contagens registradas no detector, como mostra a Figura 1 e a Equação 3.

$$\phi_m = \kappa C_m \quad (3)$$

em que:

κ = constante de proporcionalidade

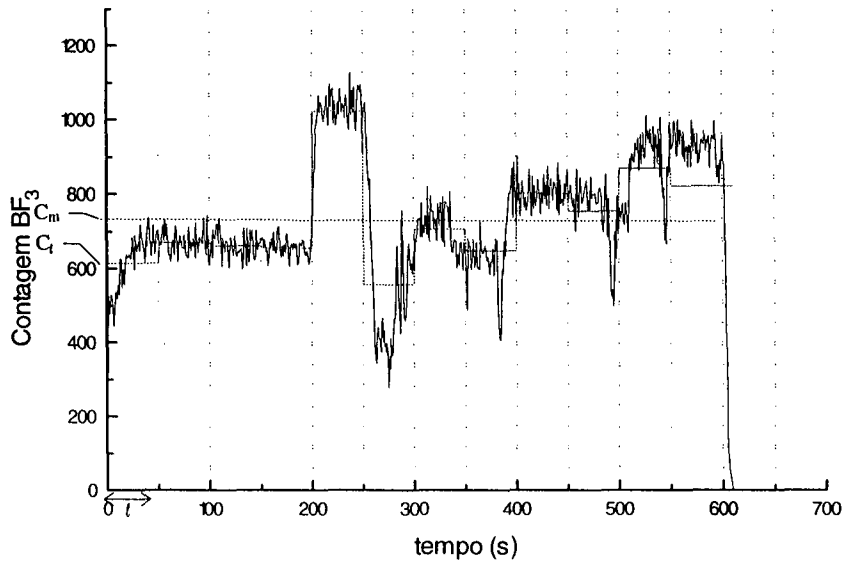


Figura 1 - Espectro do detector BF_3 dividido em intervalos.

Com a relação direta de contagem e fluxo, pode-se determinar o fluxo que incide sobre uma amostra instante a instante, fazendo a relação da contagem do intervalo ℓ (C_t), com a contagem média C_m e depois multiplicando por ϕ_m . O fluxo de nêutrons no intervalo ℓ (ϕ_t) será:

$$\phi_t = \frac{C_t}{C_m} \phi_m \quad (4)$$

Com o fluxo de nêutrons de cada intervalo, é possível, através da Equação 1, calcular a atividade da amostra ao final da irradiação, considerando cada intervalo como uma irradiação independente e somando as atividades parciais de cada intervalo, como mostra a Equação 5.

$$A = \frac{N \sigma_m f F (1 - e^{-\lambda t}) \sum_{t=1}^n \phi_t e^{-\lambda t_{\ell}}}{M} \quad (5)$$

A partir das Equações 2 e 5, o cálculo da fração do elemento que sofre ativação (F) é feito por meio da Equação 6, que considera a contribuição do fluxo, no intervalo ℓ .

$$F = \frac{C_{\text{obs}} \lambda M}{N m \sigma f \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c}) \sum_{i=1}^n \phi_i e^{-\lambda t_{c_i}}} \quad (6)$$

Análise por ativação cíclica

Esta técnica consiste em irradiar uma amostra várias vezes e acumular as medidas das sucessivas irradiações.

As vantagens da análise por ativação cíclica sobre a análise por ativação convencional são: melhor estatística de contagem e melhor limite de detecção(8,9).

A contagem registrada pelo detector devido à atividade da amostra após a irradiação é dada pela Equação 7:

$$C_{\text{obs}} = \frac{N m \sigma f F \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c}) \sum_{i=1}^n \phi_i e^{-\lambda t_{c_i}}}{\lambda M} \quad (7)$$

Sejam:

t_i = tempo de irradiação

t_e = tempo de decaimento

t_c = tempo de contagem

t_r = tempo de espera para uma nova irradiação.

T = período do ciclo da irradiação, em que:

$$T = t_i + t_e + t_c + t_r$$

reunindo todas as constantes em k ,

$$k = \frac{N m \sigma f F \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i})(1 - e^{-\lambda t_c})}{\lambda M} \quad (8)$$

Após o primeiro ciclo da irradiação as contagens registradas pelo detector serão dadas pela Equação 9:

$$C_{obs_1} = k \sum_{l=1}^n (\phi_1)_l e^{-\lambda t_{cl}} \quad (9)$$

No segundo ciclo de irradiação as contagens registradas pelo detector serão calculadas pela Equação 10

$$C_{obs_2} = k \left[\sum_{l=1}^n (\phi_2)_l e^{-\lambda t_{cl}} + \left(\sum_{l=1}^n (\phi_1)_l e^{-\lambda t_{cl}} \right) e^{-\lambda T} \right] \quad (10)$$

No terceiro ciclo de irradiação, as contagens registradas pelo detector serão calculadas pela Equação 11

$$C_{obs_3} = k \left[\sum_{l=1}^n (\phi_3)_l e^{-\lambda t_{cl}} + \left(\sum_{l=1}^n (\phi_2)_l e^{-\lambda t_{cl}} \right) e^{-\lambda T} + \left(\sum_{l=1}^n (\phi_1)_l e^{-\lambda t_{cl}} \right) e^{-\lambda 2T} \right] \quad (11)$$

As contagens registradas no detector na m-ésima irradiação serão dadas pela soma das contagens obtidas em cada ciclo.

$$C_{obs_i} = k \left\{ \sum_{t=1}^n (\phi_1)_t e^{-\lambda t_{c_i}} + \left[\sum_{t=1}^n (\phi_2)_t e^{-\lambda t_{c_i}} + \left(\sum_{t=1}^n (\phi_1)_t e^{-\lambda t_{c_i}} \right) e^{-\lambda T} \right] + \right. \\ \left. + \left[\sum_{t=1}^n (\phi_3)_t e^{-\lambda t_{c_i}} + \left(\sum_{t=1}^n (\phi_2)_t e^{-\lambda t_{c_i}} \right) e^{-\lambda T} + \left(\sum_{t=1}^n (\phi_1)_t e^{-\lambda t_{c_i}} \right) e^{-\lambda 2T} \right] + \dots \right\} \quad (12)$$

Da equação 7, tem-se:

$$C_{obs_i} = k \Phi \quad (13)$$

em que;

$$\Phi = \left\{ \sum_{t=1}^n (\phi_1)_t e^{-\lambda t_{c_i}} + \left[\sum_{t=1}^n (\phi_2)_t e^{-\lambda t_{c_i}} + \left(\sum_{t=1}^n (\phi_1)_t e^{-\lambda t_{c_i}} \right) e^{-\lambda T} \right] + \right. \\ \left. + \left[\sum_{t=1}^n (\phi_3)_t e^{-\lambda t_{c_i}} + \left(\sum_{t=1}^n (\phi_2)_t e^{-\lambda t_{c_i}} \right) e^{-\lambda T} + \left(\sum_{t=1}^n (\phi_1)_t e^{-\lambda t_{c_i}} \right) e^{-\lambda 2T} \right] + \dots \right\} \quad (14)$$

Portanto a concentração de fósforo será dada pela equação 15;

$$F = \frac{\lambda M C_{obs_i}}{N m \sigma f \epsilon f_{\gamma} (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c})} \quad (15)$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de osso, leite em pó e amostras de referência da Agência Internacional de Energia Atômica são compactadas, pesadas, acondicionadas em envoltórios de polietileno e cádmio e irradiadas sob um fluxo de nêutrons rápidos, como descrito a seguir.

Irradiação convencional

Para o início da irradiação da amostra, o analisador multicanal do sistema de monitoração de nêutrons BF₃ é acionado e, em seguida, a tensão de aceleração do Van de Graaff é aumentada gradativamente até 220 kV.

Após um tempo de irradiação, de 5 minutos, a tensão de aceleração do Van de Graaff é reduzida a zero, cessando a produção de nêutrons, permitindo que a amostra seja transportada manualmente para o sistema de contagem gama, o que levou cerca de 30 segundos, sendo este o tempo de espera t_e . As amostras são contadas no detector HPGe durante 5 minutos.

O espectro de contagem do BF₃ obtido na irradiação, é dividido em intervalos de tempo ℓ iguais de 10 segundos, tempo pequeno o suficiente para considerar que o fluxo não variou significativamente. Com a contagem média do intervalo ℓ (C_i), é obtido o fluxo de nêutrons ϕ_i através da relação 4, usando o valor de ϕ_m/C_m de $7,82 \times 10^7/2340 = 3,34 \times 10^4$ nêutrons . cm⁻²/contagem do BF₃.

Os espectros obtidos nas contagens gama no detector de germânio são gravados em disco magnético. A contagem do pico do alumínio-28 é determinada via software da ORTEC - Maestro II, considerando a área total do fotopico.

Com os valores de contagem gama e os valores de ϕ_i , é possível determinar o teor de fósforo F na amostra analisada pela Equação 6, a seguir, é descontado o valor de fósforo encontrado no branco. Após um mínimo de cinco

irradiações para cada amostra, determina-se o teor médio de fósforo. Os cálculos são efetuados usando o software Excel.

Irradiação cíclica para a análise do fósforo

A irradiação cíclica é aplicada na análise de fósforo em amostras de leite, de maneira a melhorar a estatística de contagem, para essa matriz. O procedimento de irradiação é semelhante ao descrito no item anterior de análise de fósforo, porém são fixadas as seguintes condições de irradiação, a saber:

- a) - tempo de irradiação (t_i) de 5 minutos;
- b) - tempo de espera (t_e) de 2 minutos;
- c) - tempo de contagem (t_c) de 5 minutos;
- d) - tempo de reirradiação (t_r) de 2 minutos (tempo de retorno da amostra para a posição de irradiação).

Após cada contagem, o espectro de nêutrons do sistema BF_3 , e o espectro do sistema de contagem gama são gravados em disco magnético e a amostra encaminhada para nova irradiação. As contagens dos sucessivos ciclos são acumuladas no mesmo espectro, melhorando a estatística de contagem do fotopico do alumínio-28. O teor de fósforo é determinado por meio da Equação 15.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As tabelas de 1 a 3 mostram os teores de fósforo nas amostras analisadas.

Tablela 1 - Teor de fósforo encontrado nas amostras de leite

Leite comercial				Leite Referência (A-11)	
massa (g)	% P	massa (g)	% P	massa (g)	% P
0,17893	0,7 ± 0,1	0,15788	0,7 ± 0,1	0,12210	0,9 ± 0,1
0,07952	0,7 ± 0,1	0,03441	0,8 ± 0,1	0,12210	0,9 ± 0,1
0,07163	0,8 ± 0,1	0,05686	0,8 ± 0,1	0,12210	1,0 ± 0,2
0,11330	0,7 ± 0,1	0,10378	0,6 ± 0,1	0,12210	0,9 ± 0,1
Teor médio	0,7 ± 0,1			Teor médio	0,9 ± 0,1
				Teor certificado	0,910 ± 0,102

Tablela 2 - Teor de fósforo na amostra de osso referência (A3/74)

massa (g)	% P	massa (g)	% P
0,18431	15,7 ± 1,8	0,09673	14,5 ± 1,6
0,13025	14,9 ± 1,7	0,12191	14,2 ± 1,6
0,30731	16,4 ± 1,8	0,21573	15,6 ± 1,7
0,07774	14,3 ± 1,7	0,09548	15,7 ± 1,8
0,17701	15,4 ± 1,7	0,13929	15,7 ± 1,8
0,12200	15,9 ± 1,8	0,31111	17,0 ± 1,9
0,15557	16,9 ± 1,9		
Teor médio	15,6 ± 1,8	Teor certificado	15,50 ± 0,50

Tabela 3 - Teor de fósforo em amostras de osso animal (A-104)

massa (g)	% P
0,09345	16,3 ± 1,8
0,09345	16,1 ± 1,8
0,09345	15,9 ± 1,8
0,09345	15,6 ± 1,8
Teor médio	16,0 ± 1,8
Teor publicado por <i>Oliveira</i> (2)	16,4 ± 1,0

Na irradiação cíclica, para a análise de fósforo em leite, foi obtido o teor médio de $(1,0 \pm 0,1)\%$ na amostra de leite referência da Agência Internacional de Energia Atômica A-11.

CONCLUSÃO

Os experimentos realizados neste trabalho mostraram que a calibração do sistema BF_3 e a divisão do espectro de contagem de nêutrons em pequenos intervalos de tempo proporcionam bons resultados de análise de fósforo, dispensando o uso da folha de alumínio como monitor de fluxo para cada irradiação.

Podem-se destacar algumas vantagens na utilização de nêutrons de 14 MeV para a análise de fósforo:

- a) - método não-destrutivo - não requer métodos químicos laboriosos e possibilita a reirradiação da amostra para a confirmação dos resultados ou que a amostra seja analisada por outros métodos;
- b) - o tempo total de análise é mais curto. O resultado pode ser apresentado em poucas horas, após a irradiação;

- c) - análise multielementar - com uma mesma amostra, após a análise e o decaimento de um determinado radionuclídeo, pode-se efetuar a análise de outros radionuclídeos, que também podem ser de interesse.

Em particular nas análises de osso, pode-se também efetuar a determinação de cálcio e magnésio, com rapidez e boa margem de precisão.

REFERÊNCIAS

-
- 1) INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Escola de Verão em Física Nuclear Experimental, 4., 05 a 16 Fevereiro, 1990, São Paulo. IPEN, 1990. (Apostila).
 - 2) OLIVEIRA, R. M.; *Estudo da determinação de fósforo em amostras biológicas*. São Paulo: 1994. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares, 1994.
 - 3) ALFASSI, Z. B.; LAVI, N. Simultaneous determination of sodium, magnesium, aluminium, silicon and phosphorus by instrumental neutron-activation analysis using reactor and epithermal neutrons. *Analyst*, v. 109, p. 959-962, 1984.
 - 4) BERRETTA, J. R.; *Determinação de fósforo e cálcio em amostras biológicas por ativação com nêutrons de 14 MeV*. São Paulo: 1995. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1995.

-
- 5) IRIGARAY, J. L.; CAPELANI, J. C.; CHABARD, J. L. Dosage par neutrons rapides des elements P, Ca et N dans enu biopse osseuse avant une analyse histologique. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NUCLEAR ACTIVATION THECHNIQUES IN LIFE SCIENCES, 22 - 26 May, 1978, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1979. p 433 - 445.
 - 6) TRAVESSI, A. *Analisis por activation neutronica. Teoria práctica y aplicaciones*. Madrid. J.E.N., 1975.
 - 7) PENTEADO F°, A. C. *Irradiações no reator e cálculos de ativação*. São Paulo: (IEA-Inf-23).
 - 8) SPYROU, N. M. Cyclic activation analysis - A review. *J. Radioanal. Chem.*, v.61, n. 1 -2 p. 211 - 242, 1981.
 - 9) GIVENS, W. W.; MILLS, W. R.; CALDWELL, R. Cyclic activation analysis. *Nucl. Instr. Methods*, v. 80, p. 95 -102, 1970.