

## International Joint Conference Radio 2022

### Espectrometria de fluorescência de raios X: uma técnica robusta para analisar resíduos e rejeitos radioativos

Scapin<sup>a</sup> M. A., Tessari<sup>a</sup> M. C. Z., Cotrim<sup>a</sup> M. E. B.

<sup>a</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN–CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242  
– Cidade Universitária – CEP 05508-000 São Paulo – SP – Brasil  
mascapin@ipen.br

#### Introdução:

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS) é uma técnica analítica instrumental que vem sendo muito aplicada para o estudo de materiais em diferentes áreas do conhecimento, como nuclear, nanotecnologia, ambiental, saúde, forense e outras [1, 2, 3].

A XRFS quando comparada com outras técnicas analíticas instrumentais como ICP-OES, AAS e mesmo métodos clássicos (volumetria e gravimetria) tem se destacado por permitir ensaio direto e não destrutivo, ou seja, a identificação e quantificação de elementos sem a necessidade de tratamentos químicos prévios na amostra [4].

No contexto qualitativo, a técnica é consideravelmente eficiente e eficaz, uma vez que, uma amostra ao ser exposta aos raios X, emitem fótons com energias características dos elementos presentes [5, 6]. Entretanto, para se obter resultados quantitativos confiáveis e satisfatórios, materiais de referência certificados (MCRs), com a composição química semelhante da amostra desconhecida tem sido um requisito.

O custo e a ausência de MCRs para determinados ensaios motivou muitos pesquisadores e usuários da técnica a desenvolver metodologias para minimizar a utilização de MCRs específicos. Dentre os métodos mais aplicados e atuais se pode destacar o Método de Parâmetros Fundamentais (FP) [7].

A literatura tem reportado resultados satisfatório por meio do Método FP para análise de amostras e materiais [8, 9].

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estabelecer uma metodologia não destrutiva, de rápida e confiável resposta, baixo custo, mínimo manuseio e sem a necessidade de tratamentos químicos prévios, para identificar e quantificar o teor de urânio em amostras desconhecidas por meio do Método FP. Assim, contribuir com as áreas de salvaguarda, gestão de resíduos e rejeitos radioativos e garantir a informação sobre a composição do material, com relação ao teor de urânio.

Deste modo, um conjunto de seis MCRs fornecidos pela *National Nuclear Security Administration* – NBL (C123 - 1,3 e 4 e C124 -1,3 3 4) foram utilizados para comparar os resultados empíricos com o Método FP, sendo o conjunto C123 -1,3 e 4 para calibração e C124 -1,3 e 4 para a avaliação, conforme as orientações sobre a validação de metodologia analítica [10].

#### Metodologia:

A aquisição dos dados foi realizada por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF) Shimadzu Co., modelo 720, configurado com tubo de raios X e anodo de Rh (250W), detector semicondutor Si (Li), refrigerado com N<sub>2</sub> líquido e colimador de 3 milímetros. As condições instrumentais foram as seguintes: tensão de 50 keV, corrente auto ajustável de máx. 1 mA e atmosfera de vácuo (30-10 Pa); Foram medidos 2048 pontos, de 0,00 à 40,96 keV, com intervalo 0,02 keV, tempo de exposição por 100s e “tempo morto” do detector (DT) 39%.

Sob as condições estabelecidas, alíquotas de cerca de 30-50 mg (uma ponta de espátula) do conjunto de MCRs fornecidos pela *National Nuclear Security Administration* – NBL (C123 -1,3 e 4 e C124 -1,3 3 4) foram introduzidos no porta amostra *XRF X-Cell™ Sample Cups* - Spex-31 mm, utilizando como suporte, filme de polipropileno (Spex SamplePrep 3520 Polypropylene).

A concentração de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> para os MCRs foram convertidas para U<sub>total</sub> e estimadas pela diferença da somatória das impurezas reportadas. Assim, as intensidades (taxa de contagem do elemento U-L $\alpha$ ) obtidas pelo software acoplado ao EDXRF (Shimadzu 720) foram comparadas, com as calculadas por meio do software Oringin 8.0, (utilizando a opção *Fit single peak*, no modo, análise de dados) por meio do teste t-Student.

## Resultados:

Os resultados mostraram que em decorrência da concentração de urânio (> que 95%) não há correlação linear entre sinal (contagem) versus concentração, tanto para o Método FP como o empírico, testados para o conjunto calibração (C123 -1,3 e 4; Figuras 1 e 2).

Figura 1 – Sinal & contagem – Método FP

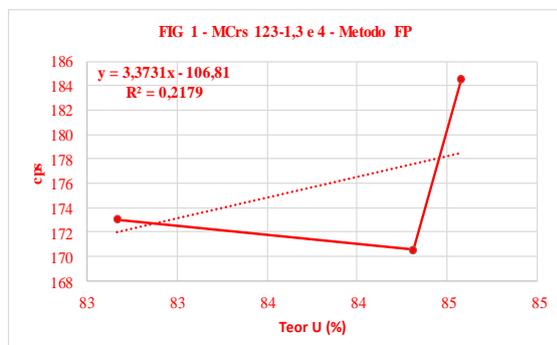
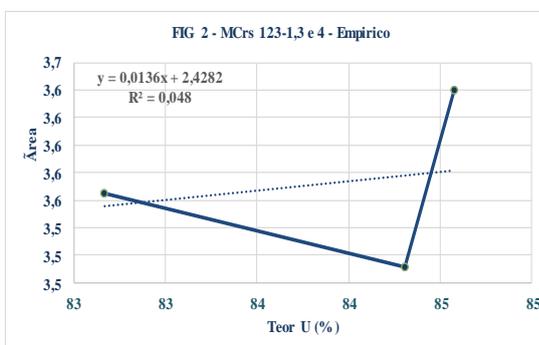
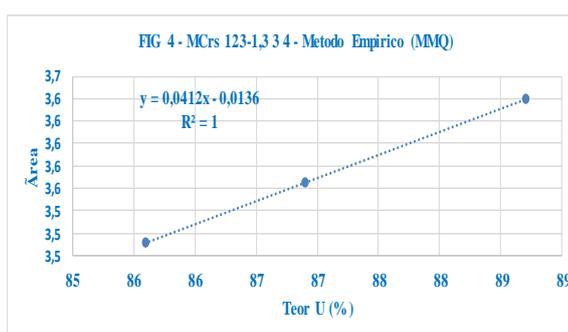
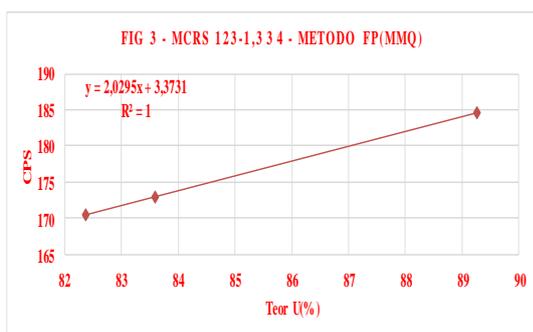


Figura 2 – Sinal & contagem – Método Empírico



Entretanto, ao se aplicar o modelo de mínimos quadrados (MMQ – Figuras 3 e 4), uma correlação satisfatória foi alcançada para ambos os procedimentos (FP e empírico). Assim, se pode verificar que a resposta fornecida pelo software do equipamento EDX 720 não é satisfatória. Na presença de urânio em concentrações superiores a 70%, uma avaliação mais atenciosa deverá ser realizada para garantir o teor de urânio presente.

Figura 3 – Sinal & contagem – Método FP (MMQ)      Figura 4 Sinal & contagem – Método Empírico (MMQ)



Na Tabela 1 são apresentados os teores de urânio (%) Nominal, os obtidos por Método FP (FP) e Empírico (EP) (após aplicação do modelo de mínimos quadrados), juntamente com os valores de desvio padrão em termos de receptibilidade e o erro relativo percentual, para os MCRs NBL C123 -1,3 e 4 (calibração), C124 -1,3 3 4 (avaliação) e também para o MCR JMC (óxido de urânio, espectrograficamente puro, conforme Johnson Matthey Chemical). Além disso, o valor calculado e crítico para o teste t-Student, nível de confiança de 95% (duas amostras em par para média).

| MCRs      | Teor (%) U Nominal | Teor (%) U FP | ER% | Teor (%) U EP | ER% | Teste t-Student           |
|-----------|--------------------|---------------|-----|---------------|-----|---------------------------|
| NBL-123-1 | 83±1               | 85±1          | 2,5 | 83±1          | 0,1 | calculado = 1,2           |
| NBL-123-3 | 84±1               | 83±1          | 1,0 | 81±1          | 3,6 |                           |
| NBL-123-4 | 85±1               | 90±1          | 6,9 | 84±1          | 0,4 |                           |
| NBL-124-1 | 82±1               | 82±1          | 0,6 | 80±1          | 3   |                           |
| NBL-124-3 | 84±1               | 83±1          | 1,9 | 80±1          | 4,5 |                           |
| NBL-124-4 | 85±1               | 79±1          | 6,3 | 79±1          | 8,6 |                           |
| JMC       | 85±1               | 81±1          | 4,1 | 87±1          | 2,2 | t crítico bi-caudal = 2,4 |

Os resultados mostram que a precisão em termos de desvio padrão são iguais; a exatidão, em termos de erro relativo percentual (ER%) variam de 0,1 a 8,6 % entre os Métodos FP e EP. Entretanto o valor calculado para o teste t-Student (1,2) mostra que ambos os métodos são estatisticamente iguais para a determinação de urânio, uma vez que, o valor crítico é 2,4.

## Conclusões:

Os resultados mostram que a metodologia proposta permite garantir o teor de urânio presente em determinados materiais. Além disso, realizar o ensaio de modo não destrutivo, preservando a amostra como testemunho e não produzindo resíduos.

## Referências:

- [1] Del Sordo Filho, G., Torrecilha, J.K., Scapin, M.A. et al. Characterization and adsorption capacity of Brazilian kaolin. *J Radioanal Nucl Chem* 329, 61–70 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07674-3>
- [2] Ana Paula Garcia Martins, Elnara M Negri, Paulo Hilário Nascimento Saldiva, Andreza Portella Ribeiro, Anderson de Oliveira, Maurício Lamano Ferreira, Marco Antonio Garcia Martins, Marcos Antônio Scapin, Mitiko Saiki, Raffale Laforteza. Green infrastructure to monitor and minimize the impacts of air pollution. *Journal Estudos Avancados (Online)*; ISSN 1806-9592; v. 35(102); p. 31-57. DOI: 10.1590/s0103-4014.2021.35102.003.
- [3] Paulo Silva, Marcelo Máduar, Marcos Scapin, Rafael Garcia, João Martins. Radiological assessment of pharmaceutical clays. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*.
- [4] Marcos Scapin, Vera Salvador, Marycel Cotrim, Maria Pires, Ivone Sato. Uncertainty measurement evaluation of WDXRF and EDXRF techniques for the Si and  $U_{total}$  determination in  $U_3Si_2$  nuclear fuel
- [5] CRISS, J. W.; BIRKS, L.S. Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry ety empirical coefficients vs. fundamental parameters*. *Anal. Chem.*, v.40, p. 1080-1086, 1968.
- [6] BERTIN, E. P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. Plenum Press, New York, N. Y., cap.01. 1970.
- [7] GUILHEN, S. N.; COTRIM, M. E. B.; SAKATA, S. K.; SCAPIN, M. A. Application of the fundamental parameter method to the assessment of major and trace elements in soil and sediments from Osamu Utsumi uranium mine by WDXRF. *International Engineering Journal*, 2019. v. 72, ed. 4, p. 609-617. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672018720146>>. Acesso em: 24 out. 2020.
- [8] BARBIERI, CRISTINA BARAZZETTI. Caracterização de crime ambiental de poluição por meio de abordagem multiparamétrica e incorporando incerteza de amostragem. 2015. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [9] MANTOVANI, J.; SCAPIN, M.A.; MACACCINI, J. F.; COTRIM, M. E.B; PIRES, M. A. F. Applying multi-incremental sampling methodology to soils for radiological and environmental risks evaluation. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, 2019. Santos, SP, Brasil. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/30359>> Acesso em: 26 out. 2020
- [10] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos, 2020, revisão 09. (DOQ-CGRE-008) Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=5&cod\\_uo\\_numeracao=00774&num\\_documento=008](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=008)> Acesso em: 26 jun. 2022.