

INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

**BRUNO FERRAZ DE
ALBUQUERQUE**

**TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA EM
AMOSTRAS DE CIMENTO PORTLAND**

Rio de Janeiro

2020

BRUNO FERRAZ DE
ALBUQUERQUE

**TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA EM
AMOSTRAS DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós graduação em
Ciência e Tecnologia Nucleares do
Instituto de Engenharia Nuclear da
Comissão Nacional de Energia
Nuclear como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do
Grau de Mestre em Ciências e
Tecnologia Nucleares.

Orientador: Prof. César Marques Salgado, D.Sc.

Coorientador: Dr. Rogério Chaffin Nunes, D.Sc

TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA EM AMOSTRAS DE CIMENTO PORTLAND

Bruno Ferraz De Albuquerque

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA NUCLEARES DO INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR DA
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS E
TECNOLOGIA NUCLEARES

Aprovada por:

Prof. César Marques Salgado, D.SC

Prof. Rogério Chaffin Nunes, D.Sc

Prof. Wilson Freitas Rebello, D. Sc

Prof. Julio Cezar Suita, D. Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

ALBU Ferraz de Albuquerque, Bruno.

Técnicas analíticas para a análise qualitativa e quantitativa em amostras de cimento Portland. / Bruno Ferraz de Albuquerque – Rio de Janeiro: CNEN/IEN, 2020.

xiv, 87f. : il. ; 31 cm

Orientadores: César Marques Salgado

Rogério Chaffin Nunes

Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Nucleares) – Instituto de Engenharia Nuclear, PPGIEN, 2020.

1. Análise por ativação neutrônica. 2. Reator Argonauta. 3. cimento Portland. 4. HPGe. 5. Detecção de radiação gama. 6. Fluorescência de raios X. 7. Código MCNP6

Dedico este trabalho aos meus pais, pois sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria José e Edvaldo, por sempre me apoiarem, principalmente minha mãe que sempre me incentivou a para que eu nunca deixasse de estudar, você foi incrível mãe.

Dedico a minha namorada Viviane, por sempre estar ao meu lado em todos os momentos, muito obrigado por todo o apoio e por sempre fazer com que eu nunca deixasse de acreditar em mim mesmo.

Aos meus orientadores o professor César Marques Salgado, que foi muito mais do que um orientador, foi um grande amigo, seu único defeito é ser flamenguista, mas ninguém é perfeito!

Ao meu orientador Rogério Chaffin Nunes, por ter me apresentado o mundo de possibilidades que existem na técnica de Análise por Ativação Neutrônica e pelos seus conselhos de valor inestimável para o meu futuro profissional.

Ao professor Wilson Rebello, por ter sido um grande amigo e um ser humano maravilhoso, sempre solícito e me ajudando de todas as formas nessa minha empreitada.

Aos meus amigos pessoais pelos momentos de descontração e alívio perante a situação caótica que a ciência brasileira se encontra. Ao Anderson que foi meu companheiro de estudos na UERJ e continuou sendo meu companheiro de estudos no IEN, ao grupo de pesquisa do professor César, principalmente a Sophia sempre solícita.

A todos os professores do PPGIEN por terem me passado um conhecimento inestimável sobre a área nuclear, todas as disciplinas cursadas fizeram com que eu levasse um conhecimento novo e interessante para toda a vida.

A Cláudia e ao Miguel por toda a atenção. Difícil ter imaginado meu primeiro ano no PPGIEN sem a ajuda de vocês. Uma contribuição que foi além da secretaria, sempre solícitos e dispostos a ajudar os alunos quaisquer que fossem os problemas.

Por último e não menos importante, toda a equipe do Reator Argonauta, por ter disponibilizado o reator e pelo cuidado e paciência com as amostras, agradeço também a Letícia pela ajuda inestimável no laboratório com a preparação das amostras, muito obrigado a todos.

Também agradeço ao Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos e seus colaboradores pela inestimável contribuição ao estudo com a técnica de Fluorescência de Raios X e ao professor Ricardo Santelli do IQ-UFRJ por ter cedido gentilmente o padrão de silício. Também agradeço a Prof. Dr. Margareth da Silva Magalhães e seus colaboradores pelo preparo da calda de cimento, utilizada no estudo com a Fluorescência de Raios X. Por fim agradeço a CNEN pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

“Se você construiu castelos no ar, seu trabalho não precisa se perder, lá é onde eles devem ficar. Agora, coloque fundações sob eles.”

Henry David Thoreau

RESUMO

O cimento está presente em todo tipo de construção, da mais simples moradia até a mais complexa obra de infraestrutura. É o componente básico do concreto que é o material mais consumido no mundo depois da água. Este estudo busca empregar técnicas analíticas, para caracterizar amostras de cimento Portland. As propriedades físicas do cimento Portland são diretamente relacionadas com as proporções dos 4 elementos principais que o constituem, Al, Ca, Fe e Si principalmente o Ca, seu elemento mais abundante. A determinação dessas quantidades é essencial para o controle de qualidade de toda a indústria cimenteira, neste estudo a técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental e Fluorescência de Raios X foram adotadas para determinar as quantidades de Ca, Fe, Si e Al no cimento. A técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental foi a principal técnica deste estudo. O método de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental difere da Fluorescência de Raios X, pois se baseia no núcleo de um átomo, ignorando sua formulação química. Neste estudo duas amostras de cimento Portland II foram irradiadas no Reator Argonauta do IEN. Com este estudo foi possível identificar e quantificar com sucesso o Ca e Fe, o estudo se concentrou no estudo da reação de captura (n, γ). A espectrometria gama foi realizada no Laboratório de Medidas Nucleares do Serviço do Reator Argonauta (LMN/SEREA). Os resultados para o Ca e o Fe tiveram um erro abaixo de 2%, exceto para o Ca em uma das amostras de cimento. Com o objetivo de complementar o estudo, foi realizada no laboratório da LIETA-UERJ uma caracterização de duas amostras de cimento Portland V utilizando Fluorescência de Raios X, onde foi possível identificar e quantificar o Al e o Si. No Laboratório de Medidas Nucleares da Divisão de Radiofármacos (LMN/DIRAD) foram realizadas simulações com o código MCNP6, desta vez, com o objetivo de estudar as reações de interferência (n, p).

Palavras-Chave: Análise por ativação neutrônica, Reator Argonauta, cimento Portland, HPGe, detecção de radiação gama, fluorescência de raios X, Código MCNP6.

ABSTRACT

Cement is present in all types of construction, from the simplest housing to the most complex infrastructure work. It is the basic component of concrete that is the most consumed material in the world after water. This study seeks to employ analytical techniques to characterize Portland cement. The physical properties of Portland cement are directly related to the proportions of the 4 main elements that preceded it, Al, Ca, Fe and Si mainly Ca, its most abundant element. The determination of these quantities is essential for the quality control of the entire cement industry, in this study the technique of Instrumental Neutron Activation Analysis and X-ray Fluorescence were adopted to determine the amounts of Ca, Fe, Si and Al in the cement. The Instrumental Neutron Activation Analysis technique was the main technique in this study. The Instrumental Neutron Activation Analysis method differs from X-Ray Fluorescence in that it is based on the nucleus of an atom, ignoring its chemical composition. In this study two Portland II cement samples were irradiated Argonauta Reactor at IEN. With this study it was possible to successfully identify and quantify Ca and Fe, the study focused on the study of the capture reaction (n, γ). Gamma spectrometry were performed by the Laboratory of Nuclear Measurements of the Argonaut Reactor Service (LMN / SEREA). The results for Ca and Fe had an error below 2%, except for Ca in one of the measurements. In order to complement the study, a characterization of two Portland V cement using X-Ray Fluorescence was performed at the LIETA-UERJ laboratory, where it was possible to identify and quantify Al and Si. At the Laboratory for Nuclear Measurements of the Radiopharmaceuticals Division (LMN/DIRAD) simulations were performed with the MCNP6 code, this time, with the objective of studying the interference reactions (n, p).

Keywords: Neutron Activation Analysis, Argonaut Reactor, Portland cement, HPGe, Gamma radiation detection, X-Ray Fluorescence, MCNP.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Fluxograma de fabricação do cimento.....	29
FIGURA 2 - Processo de captura neutrônica por um núcleo alvo.....	34
FIGURA 3 - Seção de choque em barns considerando a incidência de um nêutron térmico em um núcleo alvo de U^{235}	39
FIGURA 4 - Núcleo do Reator Argonauta, manual do Reator.....	47
FIGURA 5 - Configuração do núcleo do Reator Argonauta com as novas placas.....	48
FIGURA 6 - Segmento interior opcional.....	48
FIGURA 7 - Carbonato de Cálcio, com 98,7% de pureza.....	50
FIGURA 8 - Óxido de ferro III com 98% de pureza.....	51
FIGURA 9 - Silício com 99% de pureza.....	51
FIGURA 10 - Paquímetro digital.....	52
FIGURA 11 - Pesagem da amostra de cimento Portland II. a) Pesagem do porta amostras vazio. b) Pesagem do porta amostras preenchido com cimento Portland II.....	53
FIGURA 12 - Pesagens do padrão de silício e da folha de alumínio utilizada para fechar os porta amostras. (A) Pesagem do padrão de silício. (B) Pesagem da folha de alumínio.....	53
FIGURA 13 - Pesagem dos padrões ativados no canal J9 do Reator Argonauta. a) Porta amostra número 2, preenchido com $CaCO_3$. b) Porta amostra número 3, preenchido com Fe_2O_3	54
FIGURA 14 - a) Porta amostra preenchido com silício e fechado com a folha de alumínio. b) Folha de alumínio.....	54
FIGURA 15 - Equipamentos utilizados para a espectrometria gama. (A) Equipamento DSPEC Jr 2.0 da ORTEC. (B) Visão geral do Laboratório de Medidas Nucleares da SEREA, onde as análises das amostras foram realizadas.....	55
FIGURA 16 - Porta amostras posicionado fora e dentro do bloco de grafite que é inserido no canal J9 do reator Argonauta.....	56
FIGURA 17 - Cimento Portland CP V utilizado para o preparo da calda.....	57

FIGURA 18 - Misturador de argamassas durante a produção da calda de cimento.....	57
FIGURA 19 - Pesagem da Calda de Cimento Portland V com o recipiente.....	58
FIGURA 20 - Recipientes de acrílico A e B, com as amostras da calda de cimento Portland V.....	58
FIGURA 21 - Equipamento de microfluorescência de raios X, Bruker M4 Tornado.....	59
FIGURA 22 - Geometria 2D á esquerda utilizando o software Visual Editor (VISED) e a representação da esfera 3D à direita, utilizando o software Moritz.....	60
FIGURA 23 - Espectro de radiação de fundo para o LMN/SEREA.....	63
FIGURA 24 - Espectro do padrão de CaCO_3 utilizado na comparação com a marca 1 de cimento Portland II.....	64
FIGURA 25 - Espectro de gamas do padrão de Fe_2O_3 utilizado na comparação com a marca 1 de cimento Portland II	64
FIGURA 26 - Espectro de gamas do padrão de CaCO_3 utilizado na comparação com a marca 2 de cimento Portland II.....	65
FIGURA 27 - Espectro de gamas do cimento para quantificação de Ca na marca 1 de cimento Portland II.....	66
FIGURA 28 - Espectro de gamas do cimento para quantificação de Fe na marca 1 de cimento Portland II.....	66
FIGURA 29 - Espectro de gamas do cimento para quantificação de Ca na marca 2 de cimento Portland II.....	66
FIGURA 30 - Imagem do espectro de Fluorescência de Raios X para a amostra A do Cimento Portland V.....	68
FIGURA 31 - Imagem do espectro de Fluorescência de Raios X para a amostra B do Cimento Portland V.....	68
FIGURA 32 - Elementos químicos e seus percentuais obtidos na amostra A de cimento de cimento Portland V utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X.....	69
FIGURA 33 - Elementos químicos e seus percentuais obtidos na amostra B de cimento de cimento Portland V utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X.....	69
FIGURA 34 - Espectro de raios gama atrasados gerado pelo MCNP6 para o cimento Portland.....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Variação da composição química do cimento Portland comercializado.....	25
TABELA 2 - Tipos de cimento Portland em função das adições.....	30
TABELA 3 - Barras de controle do Reator.....	46
TABELA 4 - Composição química do Cimento Portland V.....	60
TABELA 5 - Radioisótopos produzidos nas principais reações de interferência dos elementos mais abundantes no cimento.....	61
TABELA 6 - Massas atômica dos padrões e elementos, utilizados no cálculo.....	62
TABELA 7 - Massa de Ca e Fe calculada nos padrões, considerando os teores de pureza do CaCO_3 e do Fe_2O_3	62
TABELA 8 - Resultados obtidos no software Maestro para os padrões de Ca e Fe.....	64
TABELA 9 - Resultados obtidos no software Maestro para o teor de Ca e Fe nas amostras de cimento Portland II para duas marcas diferentes.....	65
TABELA 10 - Resultados das massas de Ca e Fe nos cimentos Portland tipo II para a marca 1, utilizando a correção de baricentro.....	67
TABELA 11 - Resultados das massas de Ca e Fe nos cimentos Portland tipo II para as marcas 1 e 2, utilizando a correção de baricentro.....	67

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

AAN:	Anlise por Ativao Neutrônica
IEN:	Instituto de Engenharia Nuclear
CNEN:	Comissão Nacional de Engenharia Nuclear
(n, γ):	Reao de absoro com emissão de γ
(n, p):	Reao de absoro com emissão de próton
HPGe:	<i>High Purity Germanium</i>
MCNP:	Monte Carlo <i>N-Particle</i>
XRF:	<i>X-Ray Fluorescence</i>
CP II:	Cimento Portland tipo II
CP V:	Cimento Portland tipo V
SEREA:	Servio do Reator Argonauta
LMN:	Laboratório de Medidas Nucleares
LDRAN/SEREA:	Laboratório de Desenvolvimento de Radioisótopos por Ativao Neutrônica do SEREA
MCA:	Analisador Multicanal
HV:	Alta Tensão
UERJ:	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
LEC:	Laboratório de Engenharia Civil
LIETA:	Laboratório de Instrumentao Eletrônica e Técnicas Analíticas
IQ:	Instituto de Química
DIRAD:	Divisão de Radiofrmacos

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Introdução.....	17
1.1 Relevância do estudo.....	18
1.2 Revisão bibliográfica.....	19
1.3 Objetivos.....	23
CAPÍTULO 2 - Fundamentação teórica.....	25
2.1 Cimento.....	25
2.1.1 Matérias-primas do cimento Portland.....	25
2.1.2 Principais constituintes das matérias-primas do cimento Portland.....	27
2.1.3 Processo de produção do cimento Portland.....	28
2.1.4 Tipos de cimento Portland.....	29
2.2 Comportamento dos nêutrons.....	31
2.2.1 Classificação dos nêutrons.....	31
2.2.2 Interação dos nêutrons com o núcleo.....	32
2.3 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental.....	33
2.4 Correções para o Tempo de Baricentro.....	38
2.5 Cálculo de Incerteza.....	38
2.6 Seção de choque nuclear.....	39
2.7 Reações de interferência.....	40
2.7.1 Interferências de primeira ordem.....	40
2.7.2 Interferências de segunda ordem.....	40
2.7.3 Interferências espectrais.....	41
2.8 O Código MCNP6.....	41
2.9 Fluorescência de Raios X.....	41
2.10 Detectores e espectrometria.....	42
2.10.1 Detector Semicondutor de Germânio Hiperpuro (HPGe).....	42

2.10.2 Blindagem.....	43
2.11 Reator Argonauta.....	44
2.11.1 Principais características do Reator.....	45
2.11.2 Controle do Reator.....	46
2.11.3 Desligamento.....	46
2.11.4 Canal de Irradiação.....	47
CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos.....	49
3.1 Equipamentos e materiais utilizados para a Análise por Ativação Neutrônica...49	
3.1.1 Materiais de referência com certificado de pureza.....	49
3.2 Pesagem e preparo das amostras.....	52
3.3 Radiação de Fundo (<i>background</i>) e contaminantes.....	55
3.4 Calibração em energia do sistema.....	55
3.5 Ativação no reator Argonauta.....	56
3.6 Preparação da calda de Cimento Portland V.....	56
3.6.1 Materiais utilizados.....	56
3.6.2 Preparação do composto.....	57
3.7 Caracterização das amostras por Fluorescência de Raios X.....	59
3.8 Simulação utilizando o código MCNP6.....	59
3.8.1 Geometria simulada e materiais.....	59
3.8.2 Configuração do código MCNP6 e reações de interferência.....	60
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões.....	62
4.1 Resultados obtidos pela AAN no Reator Argonauta.....	62
4.1.1 Espectro de radiação de fundo (BG).....	62
4.1.2 Estudo de espectrometria gama para os padrões de cálcio e ferro.....	63
4.1.3 Estudo da espectrometria gama para as amostras de cimento.....	65

4.1.4 Concentração de cálcio e ferro nos cimentos do tipo Portland II.....	67
4.2 Resultados obtidos para a Fluorescência de Raios X no cimento Portland V..	68
4.3 Resultados para a simulação utilizando o código MCNP6.....	70
CAPÍTULO 5 – Conclusão.....	71
CAPÍTULO 6 – Perspectivas Futuras.....	73
7 – Referências Bibliográficas.....	74
APÊNDICE A.....	78
APÊNDICE B.....	84
APÊNDICE C.....	86

CAPÍTULO 1

Introdução

A palavra cimento origina-se do latim *caementu*. Na antiga Roma, este termo se referia a uma espécie de pedra natural proveniente de rochedos. Acredita-se que um dos inventores do cimento Portland tenha sido Joseph Aspdin, que em 1824 recebeu uma patente sobre o processo de obtenção de um aglutinante criado a partir da mistura de calcário e argila. O resultado foi um pó, que por apresentar características a uma pedra muito comum na ilha de Portland, acabou recebendo este nome. Porém o aglutinante obtido por Aspdin consistia em queimar o carbonato de cálcio contido na rocha até sua total decomposição, entretanto esse processo era realizado a uma temperatura relativamente baixa. Por causa disso, Isaac Johnson, que em 1847, após várias tentativas foi capaz de estabelecer proporções corretas de calcário e argila na produção do cimento, por causa deste feito, Johnson é considerado o inventor do cimento Portland moderno [1, 2]. Johnson introduziu a torrefação na produção de cimento, trabalhando na produção de cimento sob temperaturas muito mais altas que de seus predecessores, Johnson conseguiu obter a formação de compostos com melhores propriedades de ligação [1]. Um processo tecnológico relativamente simples de produção de cimento, causou um desenvolvimento extremamente rápido da indústria de construção civil na Europa e nos Estados Unidos da América no segundo semestre do século XIX [2].

No Brasil, as primeiras iniciativas para a fabricação de cimento Portland ocorreram no final do século XIX. O ano de 1926 é tido como um marco para a indústria cimenteira nacional, com a inauguração da fábrica Companhia Brasileira de Cimento Portland, em Perus. Desde então o cimento começou a ser produzido no Brasil em larga escala industrial. Em 1933 a produção nacional de cimento Portland começava a ultrapassar as importações. Após a 2ª guerra, o Brasil entrou num processo de desenvolvimento industrial bastante acelerado com grandes investimentos em infraestrutura. O consumo *per capita* de cimento saltou de 12,9 kg/hab/ano em 1935, para 22,3 kg/hab/ano no fim da guerra e para nada menos do que 67,7 kg/ hab /ano em 1962. Entre 1945 e 1955 o setor inaugurou 16 novas fábricas, e desde então o país se tornou autossuficiente na produção de cimento [3].

Determinar a concentração da fração mássica dos elementos que formam o cimento é muito útil na avaliação de sua adequação como material de construção. O conhecimento preciso de suas características é importante para garantir o controle de qualidade da indústria cimenteira. Em todo o mundo, a demanda e o uso de cimento são muito grandes, assim, vários estudos utilizando a Análise por Ativação Nêutronica (AAN) foram realizados para avaliar a concentração elementar do cimento. A técnica de AAN foi criada em 1936, é uma técnica importante para análise qualitativa e quantitativa multielementar [4, 5]. O mais interessante da AAN é que ela não depende das propriedades químicas do elemento e sim das propriedades nucleares dos isótopos. Este ponto é a parte mais distintiva deste método. Assim sendo, elementos com propriedades químicas semelhantes que são difíceis de serem separados ou distinguidos por métodos químicos usuais, podem ser analisados qualitativamente e quantitativamente pela AAN [6].

1.1 Relevância do Estudo

Diferenciar a concentração dos elementos químicos presentes na natureza é uma questão de fundamental importância. Sempre nos perguntamos quais elementos e em quais quantidades formam determinado material. É um tema que desperta o interesse de diversos grupos de pesquisa, sendo responsável pelo desenvolvimento de diversas áreas como a radioquímica, física médica e física nuclear. As técnicas empregadas são variadas, podemos destacar a Análise por Ativação Neutrônica e a Fluorescência de Raios X empregadas neste estudo. A confiabilidade e a precisão variam de acordo com a técnica utilizada, a Análise por Ativação Neutrônica está entre as principais técnicas, por exibir resultados precisos e confiáveis, sendo considerada o método árbitro [5].

O método comparativo da técnica de análise por ativação neutrônica instrumental pode ser empregado, com grande precisão, irradiando ao mesmo tempo sob as mesmas condições amostras alvo com os padrões de elementos já conhecidos, amostras com alta pureza certificadas previamente. Outra maneira, menos precisa, de aplicar esta técnica necessita dentre outras informações, do conhecimento do fluxo de nêutrons térmicos no momento exato em que a ativação ocorre. As limitações da AAN estão relacionadas ao tempo de exposição, eficiência da detecção, intensidade do fluxo de nêutrons, resolução do detector utilizado, além da dificuldade de serem obtidos alguns

padrões de isótopos com meia-vida muito curta, alguns tendo custo operacional elevado [5].

Para este trabalho o detector utilizado foi o de Germânio Hiperpuro (HPGe), que apresenta resolução superior aos demais tipos de detectores utilizados para espectrometria gama como os cintiladores, por exemplo. O detector HPGe permite a diferenciação dos picos do espectro energético, minimizando a possibilidade de resultados equivocados durante a análise por apresentar resolução superior aos demais detectores, por exemplo: um detector cintilador de Iodeto de Sódio não seria capaz de diferenciar picos de energia próximos, como no caso do Ca e do Fe neste estudo. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Medidas Nucleares do SEREA (LMN/SEREA) do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).

A utilização do reator de pesquisa Argonauta IEN/CNEN para a determinação de concentrações de elementos, torna possível um novo campo de pesquisa no Instituto de Engenharia Nuclear. O fomento ao desenvolvimento desta nova linha de pesquisa utilizando a análise por ativação neutrônica será de grande importância para a formação de alunos do PPGIEN. Também permitirá o uso da análise por ativação neutrônica em aplicações na indústria, contribuindo para maior eficiência na produção de materiais e exercendo um importante trabalho de controle de qualidade.

1.2 Revisão Bibliográfica

No ano de 1911 Rutherford apresentou seu modelo atômico. Para Rutherford o átomo possuiria um núcleo composto de partículas positivas (prótons). Porém, se existisse mais de um próton no núcleo, isso acabaria por comprometer sua estabilidade, devido a repulsão eletromagnética, colapsando o núcleo. Rutherford assumiu que deveriam existir no núcleo outras partículas parecidas com os prótons, porém com ausência de carga elétrica. Este fato só veio a ser comprovado em 1932 por James Chadwick que mediu a massa do nêutron, comprovando sua descoberta. A técnica de Análise por Ativação Neutrônica (AAN) foi utilizada pela primeira vez em 1934, quando o casal de cientistas Irene Joliot-Curie e Frédéric Joliot bombardeou núcleos dos átomos de alumínio, boro e magnésio com partículas alfa, produzindo radionuclídeos artificiais [7]. George de Hevesy e sua assistente Hilde Levi perceberam que ao irradiar óxidos de terras raras com uma fonte de Ra (Be), os óxidos se tornavam radioativos emitindo

gamas. Esses gamas emitidos eram característicos de cada isótopo, deste modo foi observado que elementos presentes em certas amostras poderiam ser analisados de maneira qualitativa e quantitativa [4]. Esse marco é tido como o descobrimento da técnica de AAN [9], apenas 4 anos após Chadwick descobrir o nêutron.

Para aplicar a técnica de AAN instrumental é desejável um sistema de espectrometria gama com alta resolução em energia. Para isso um detector do tipo semicondutor é o ideal, geralmente é utilizado o detector de Germânio Hiperpuro HPGe [10, 11]. O detector do tipo cintilador de iodeto de sódio dopado com tálio NaI(Tl) também pode ser utilizado em espectrometria gama, porém ele possui grandes limitações devido a sua baixa resolução, quando queremos fazer uma análise multielementar precisamos recorrer a detectores com maior resolução em energia, neste estudo o HPGe é o mais indicado [12].

No ano de 2007 Khrbish, Y. S e colaboradores utilizaram a Análise por Ativação Neutrônica para determinar a concentração de contaminantes no cimento e na argila fabricada em diferentes regiões da Líbia. O objetivo consistia em avaliar o impacto ambiental dessas indústrias, com destaque para indústrias localizadas próximas a áreas residenciais e agrícolas. Khrbish e colaboradores acreditavam que as fábricas de produção introduziam certos contaminantes indesejados durante o processo de fabricação do cimento, para realização do controle de qualidade, os resultados foram comparados com uma amostra de cimento produzida na Alemanha. A ativação foi realizada no reator nuclear de Tajoura na Líbia por um período de 10 horas com um fluxo de $1,5 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ com pausas de 1 a 2 semanas. O programa computacional utilizado para a espectrometria gama foi o Silena 8916 MCA e um detector do tipo HPGe foi utilizado para espectrometria gama. Concentrações elevadas de urânio e tório foram encontradas [13].

Em 2019 Narloch e colaboradores buscaram radionuclídeos presentes em amostras de cimento Portland, dentre os quais podemos destacar ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K . Vários compostos do cimento Portland são extraídos do solo e de rochas. O cimento Portland é composto por vários óxidos, dentre os principais temos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e outros óxidos em quantidades de traços. O processo de produção do cimento Portland envolve o esmagamento de rochas e misturas com variados elementos, posteriormente a mistura é calcinada à uma temperatura de aproximadamente $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como resultado desse processo de industrialização o cimento Portland pode ser contaminado por alguns radionuclídeos naturais. As amostras de cimento foram analisadas num sistema de espectrometria gama, tendo um detector semiconductor HPGe com eficiência de 30%. Neste trabalho as amostras de cimento apresentaram níveis de concentração de radionuclídeos dentro do limite estabelecido [14].

Moreira em 2002 no seu trabalho de dissertação realizou um estudo acerca da composição química de materiais metálicos utilizando a técnica Análise por Ativação Neutrônica, foram determinados os teores dos elementos As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, V e W em amostras de aço e ferro e As, Br, Co, Cr, K, Eu, Fe, La, Mn, Mo, Na, Nd, U, Th, Sb, Sc, Sm, Tb, V, W, e Yb em amostras de silício e ferro-silício. A precisão da técnica foi verificada por comparação dos valores encontrados com os materiais de referência, apresentando uma discrepância média de 10% para os elementos analisados. As amostras foram irradiadas sob um fluxo de 10^{11} nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ e posicionadas utilizando uma estação pneumática de numeração 4 do Reator Nuclear IEA-R1 do IPEN CNEN, os tempos de exposição das amostras variaram de acordo com o nuclídeo alvo, 30 segundos para nuclídeos de meia-vida curta, 30 minutos ou 8 horas para nuclídeos de meia-vida mais longa. A espectrometria de raios gama foi feita por um detector HPGe com 20% de eficiência relativa e resolução de 1,8 keV no pico de 1332 keV do ^{60}Co [15].

Em 2007 Oliveira e colaboradores utilizaram a técnica de Análise por Ativação Neutrônica para estudar a existência de nuclídeos de meia-vida curta dos elementos As, Br, K, La, Mn, Na e Sm em amostras de madeira de *Pinus*. O objetivo do trabalho consistiu em buscar condições ideais para se realizar a detecção dos nuclídeos de meias-vidas menores do que dois dias As, Br, K, La, Mn, Na e Sm em amostras de madeira de *Pinus*, que em geral apresentam concentrações muito baixas na madeira. O reator utilizado, IEAR1/IPEN/SP, dista 160 km do laboratório onde foram efetuadas as medições. Amostras de árvores foram coletadas em diferentes áreas de um reflorestamento de *Pinus elliottii* var. *elliottii*, da Companhia Eucatex Florestal, situado no município de Buri, SP, fazenda Santa Maria, a $28^{\circ}49'17''$ de latitude sul e $48^{\circ}41'52''$ de longitude oeste, a uma altitude média de 672 metros. Nesta região o solo predominante foi o Latossolo Vermelho Escuro, fase arenosa, profundo, bem drenado, ácido e de baixa fertilidade, sobre um relevo levemente ondulado, foram verificados que apenas quatro elementos foram quantificados em relação aos sete pretendidos. Uma vez que As, La e Sm encontraram-se abaixo do limite de detecção. Isto indica que as condições

estabelecidas no estudo não foram as mais adequadas para a determinação desses elementos na matriz madeira [16].

Em 2017 Ali I.A. e colaboradores utilizaram a técnica de Análise por Ativação Neutrônica e a técnica de Fluorescência de Raios X para determinar a concentração de Fe, Mg, e Zn em amostras de Mn-Zn ferrita, considerado um material muito importante pelo seu potencial uso em diversas aplicações, como por exemplo freios magnéticos, transformadores de correntes elétricas e indutores. As amostras foram irradiadas por um fluxo de nêutrons térmicos e separadas em dois grupos. O primeiro grupo foi irradiado por 200 segundos e o segundo por 2 horas. Os resultados de ambas as técnicas concordaram amplamente entre si e com a composição da amostra preparada para ser medida. As medidas também mostraram a ausência de qualquer impureza [17].

Em 2016, Eftekhari Zadeh e colaboradores aplicaram a técnica utilizando o código MCNP para a predição de elementos químicos constituintes do cimento utilizando redes neurais artificiais. No trabalho foi simulada uma fonte de Amerício-Berílio de nêutrons rápidos com energia fixada em 14 MeV. Os resultados obtidos mostraram a eficácia no uso de redes neurais artificiais para predizer elementos de diversos materiais [18].

Magalhães e Lustosa (2019) realizaram um estudo sobre a influência de cinzas volantes no concreto. O estudo se concentrou em determinar como a adição de resíduos industriais afeta as propriedades mecânicas do concreto ao substituir parcialmente o cimento. A indústria de cimento pode ser classificada atualmente como uma das indústrias mais poluentes, contribuindo de forma negativa e significativa para a emissão de gases tóxicos na atmosfera. Existe, portanto, uma necessidade de reduzir a dependência e uso de cimento para mitigar seus efeitos no meio ambiente. Uma maneira de reduzir a necessidade no uso do cimento é de parcialmente substituí-lo por resíduos ou subprodutos industriais. No estudo foi utilizado como material de referência o Cimento Portland do tipo V (CP V). O cimento foi caracterizado utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X. Foram produzidos tipos diferentes de concretos, com o Cimento Portland V puro e com o Cimento Portland V misturado com cinzas volantes. Foi percebido que a influência das cinzas volantes variam muito de acordo com o percentual utilizado. Quando for utilizada à uma taxa de substituição de 10% de cinza volante, a resistência à compressão do concreto foi maior do que a mistura de

referência. Em uma mistura de concreto com 20% de cinza volante, a resistência à compressão não foi alterada e com 40% e 50%, a compressão a resistência foi menor do que a do concreto de referência [19].

Berzaghi e colaboradores (2019) utilizaram a técnica de Fluorescência de Raios X para a rápida análise de presença de minerais em forragens. Rações para vacas possuem grandes quantidades de forragem, essa forragem possui variada concentração de minerais, que podem afetar o desempenho e a saúde dos animais. Normalmente as técnicas utilizadas para esse tipo de avaliação são destrutivas, como o teste de *ashing* que trabalha com a formação de cinzas presente no produto, destruindo a amostra, ou técnicas analíticas complexas para minerais individuais. A Fluorescência de Raios X não destrutiva, multi-elementar, torna a quantificação mineral, simples, direta e acessível. O objetivo do estudo se concentrou em utilizar a técnica de Fluorescência de Raios X para predizer as quantidades de Ca, Na, Mg, P, K, S, Cl, Mn, Fe, Cu e Zn em forragens. Os resultados ficaram de acordo com os obtidos utilizando técnicas destrutivas [20].

1.3 Objetivos

- 1) Objetivo Principal: Este trabalho busca diferenciar e quantificar amostras de cimento Portland II utilizando a técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental com o auxílio do Reator de pesquisa Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN). O foco consistiu em obter as concentrações de Ca, Fe e Si em duas amostras de cimento Portland II de duas marcas comercializadas no país, estudando reações de captura do tipo (n, γ) .
- 2) Objetivos Secundários:
 - a) Complementar o estudo da técnica de Análise por Ativação Neutrônica, estudando as reações de interferência (n, p) através de uma simulação utilizando o código de transporte de radiação Monte Carlo *N-Particle 6* (MCNP6). O objetivo foi o de demonstrar que é possível identificar e quantificar os elementos tanto por reações de captura (n, γ) como por reações de interferência (n, p) , demonstrando a versatilidade da técnica de Análise por Ativação Neutrônica.

b) A Fluorescência de Raios X é uma técnica analítica amplamente utilizada para identificação e quantificação de elementos em amostras. O objetivo ao empregar esta técnica para análise qualitativa e quantitativa consistiu em identificar elementos que seriam difíceis com a técnica de Análise por Ativação Neutrônica. O Al é um desses elementos presentes no cimento que é muito difícil de ser identificado e quantificado utilizando Análise por Ativação Neutrônica Instrumental, pois a meia-vida de seus radioisótopos é muito curta. O mesmo raciocínio se aplica ao Si. Com isso em mente, a técnica analítica de Fluorescência de Raios X foi adotada para complementar este trabalho. Permitindo identificar e quantificar elementos que seriam difíceis com a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental.

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

2.1 Cimento

O cimento é um dos produtos mais utilizados no mundo [21]. Presente em todos os tipos de construções da mais simples casa até o trabalho mais complexo de infraestrutura, do início ao fim. O cimento é amplamente utilizado na obtenção de argamassas e concretos na forma de pasta [22]. O cimento é um aglutinante hidráulico, ele endurece pela ação da água, através de um processo conhecido como hidratação [23]. Após o processo de hidratação, formam-se duas fases: uma fase cristalina composta por óxido de cálcio e a outra amorfa composta por fosfato de cálcio.

2.1.1 Matérias-primas do Cimento Portland

O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação da água. O cimento em geral é composto majoritariamente pelo clínquer, que nada mais é do que o cimento em sua fase mais básica, o clínquer então é misturado com gipsita, uma espécie de pedra de gesso, assim originando o Cimento Portland [22]. As matérias primas do clínquer são o calcário, ou cal (CaO), sílica (SiO) da areia, alumina (Al_2O_3) da argila e o óxido de ferro (Fe_2O_3) também da argila. Os percentuais estimados para os principais óxidos encontrados no cimento Portland são apresentados na Tabela 1 [24].

Tabela 1: Variação da composição química do cimento Portland comercializado.

Composto	Mínimo (%)	Média (%)	Máximo (%)
Al_2O_3	3,10	5,04	7,56
SiO_2	18,40	21,02	24,50
SO_3	0	2,58	5,35
K_2O	0,04	0,70	1,66
CaO	58,10	64,18	68
MgO	0,02	1,67	7,10
Fe_2O_3	0,16	2,85	5,78
Na_2O	0	0,24	0,78

Maiores detalhes sobre o clínquer e demais constituintes do cimento Portland são descritos a seguir:

- **Clínquer:** O clínquer é o principal componente presente na composição do cimento. Clínquer é um material granular de 3mm a 25mm de diâmetro, resultante da calcinação de uma mistura de calcário, argila e de componentes químicos como o silício, o alumínio e o ferro. O clínquer é a matéria prima básica de diversos tipos de cimento, inclusive o cimento Portland, onde, no seu processo de fabricação, o clínquer sai do forno a cerca de 1400°C, indo diretamente à moagem onde é adicionado ao gesso. Outras adições, tais como escória de alto forno, pozolanas e cinzas são realizadas de modo a se obter o cimento [25].
- **Escória:** Num processo de fusão num forno cubilô, uma certa quantia de materiais não metálicos é gerada, esta porção de materiais é denominada escória. Os produtos de oxidação, refratário consumido e todos os materiais estranhos contribuem para a formação da escória [26]. A escória constitui-se em geral por três componentes Al_2O_3 , SiO_2 e CaO . A alumina é proveniente do desgaste refratário; a sílica também do refratário, da areia aderente aos materiais da carga; e o CaO provém da adição de calcário [27].
- **Pozolana:** Material silicoso ou sílico-aluminoso que, quando é moído ao ser colocado sob a presença de água, acabar por reagir com hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentícias. Geralmente, pozolanas são rochas de origem vulcânica, embora, o termo também acabe por considerar os materiais produzidos industrialmente, ou derivados de cinzas volantes advindos de queimas industriais. A adição de pozolana traz muitas vantagens ao cimento comum, dentre os quais podemos citar a hidratação lenta com baixa liberação de calor e aumento da resistência do concreto aos sulfatos e a outros agentes agressivos ácidos. Atualmente no mercado os cimentos pozolânicos são uma mistura de pozolanas naturais e industriais com cimento Portland. O cimento Portland pozolânico (ABNT NBR 5736), conhecido pela sigla CP IV, é constituído por clínquer e gesso: 50 a 85%; escórias: 0 a 5%; pozolanas: 15 a 50%; material carbonatado: 0 a 5%.

- **Filler:** O filler também conhecido como filler calcário pode ser descrito como um material obtido após o processo de moagem de calcário, materiais carbonáticos, basalto, etc. O filler é caracterizado por possuir uma granulometria extremamente fina o que acabando tornando o material uma ótima associação para o aumento da trabalhabilidade, diminuindo a capilaridade e a permeabilidade de argamassas e concretos, sendo utilizado amplamente na fabricação de cimentos Portland dos mais variados tipos.

2.1.2 Principais constituintes das matérias-primas do cimento Portland

Durante a calcinação das matérias-primas citadas, acabam ocorrendo combinações químicas entre as argilas e os aditivos, principalmente no estado sólido, elas conduzem a formação dos constituintes principais do cimento Portland. Os silicatos de cálcio e o aluminato de ferro são os principais constituintes do cimento Portland, essas matérias primas que em geral são extraídas de rocha calcária ou argila para a produção do material, devem obedecer as necessidades proporcionais adequadas para a indústria cimenteira. As propriedades do cimento podem ser relacionadas com as proporções dos silicatos e aluminatos cálcicos. Sua composição irá variar em função das condições sob as quais o forno foi operado e do resfriamento do clínquer. O conhecimento destas proporções que constituem o cimento residem numa correlação entre estes e as propriedades finais do cimento e do concreto.

- **Silicato tricálcico (3CaO.SiO_2):** Principal mineral que contribui para a resistência mecânica. Responsável também pelas propriedades hidráulicas tendo reação rápida com a água e tornando-se estável.
- **Silicato bicálcico (2CaO.SiO_2):** Reage mais lentamente com a água, apresentando pouca resistência mecânica inicial. Após períodos maiores (aproximadamente um ano), atinge resistência mecânica mais alta que o silicato tricálcico.
- **Aluminato tricálcico ($3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$):** Reage instantaneamente com a água (elevada liberação de calor de hidratação). Porém, necessita da adição de sulfato (gesso) para geração de produtos insolúveis na água. Sem grande importância na resistência mecânica final.

- **Ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$):** Apresenta taxas iniciais muito altas de reatividade com a água (pega muito rápida). Em idades mais avançadas contribui pouco para a resistência mecânica.

2.1.3 Processo de produção do cimento Portland

O processo de produção do cimento é, resumidamente, uma combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais não metálicas, sua transformação química em clínquer (produto intermediário do cimento) em um forno a cerca de 1.450°C e posterior moagem e mistura a outros materiais, conforme o tipo de cimento. A fabricação do clínquer Portland pode ser dividida, basicamente, em quatro tipos de processos: via úmida, via semiúmida, via semisseca e via seca, dependendo da umidade das matérias-primas. Os fornos via seca garantem maior eficiência energética, economia de combustíveis e menor emissão de poluentes, entre eles o gás carbônico. Calcário e argila são as matérias-primas essenciais para a fabricação do clínquer, em uma proporção de 75%-80% e 20%-25% [23], respectivamente. Além disso, eventuais aditivos corretivos são utilizados, como minério de ferro, areia e bauxita. Uma vez lavrado, o calcário é britado para, pré-homogeneizado junto com argila e demais aditivos, ser armazenado em silos próprios. Esses minérios são devidamente dosados nas proporções exatas, quando então são moídos e homogeneizados até resultar em um material fino e de concentrações homogêneas, denominado farinha.

A transformação físico-química da farinha em clínquer passa por quatro estágios: pré-aquecimento, calcinação, clínquerização e resfriamento. As torres de pré-aquecedores e/ou pré-calcinadores, presentes nos modernos fornos via seca, reaproveitam os gases quentes da saída do forno para aquecer a farinha. Nesse estágio, a matéria-prima atinge uma temperatura aproximada de 800°C , quando se dá o início da calcinação – ou descarbonatação do calcário – e a quebra da estrutura molecular das matérias-primas, passando em seguida para o forno rotativo, onde está localizado o maçarico principal, cuja chama atinge 2000°C no ponto de maior temperatura. Nesta etapa, o material atinge uma temperatura de até 1450°C , fundindo-se parcialmente e resultando no clínquer. Esse clínquer, resfriado, é então moído junto com gesso e, dependendo do tipo de cimento a ser produzido, com demais materiais, como escória siderúrgica, cinzas volantes, pozolanas e filler calcário, para formar o cimento Portland [28]. Todo o processo de fabricação do cimento pode ser observado na figura 1.

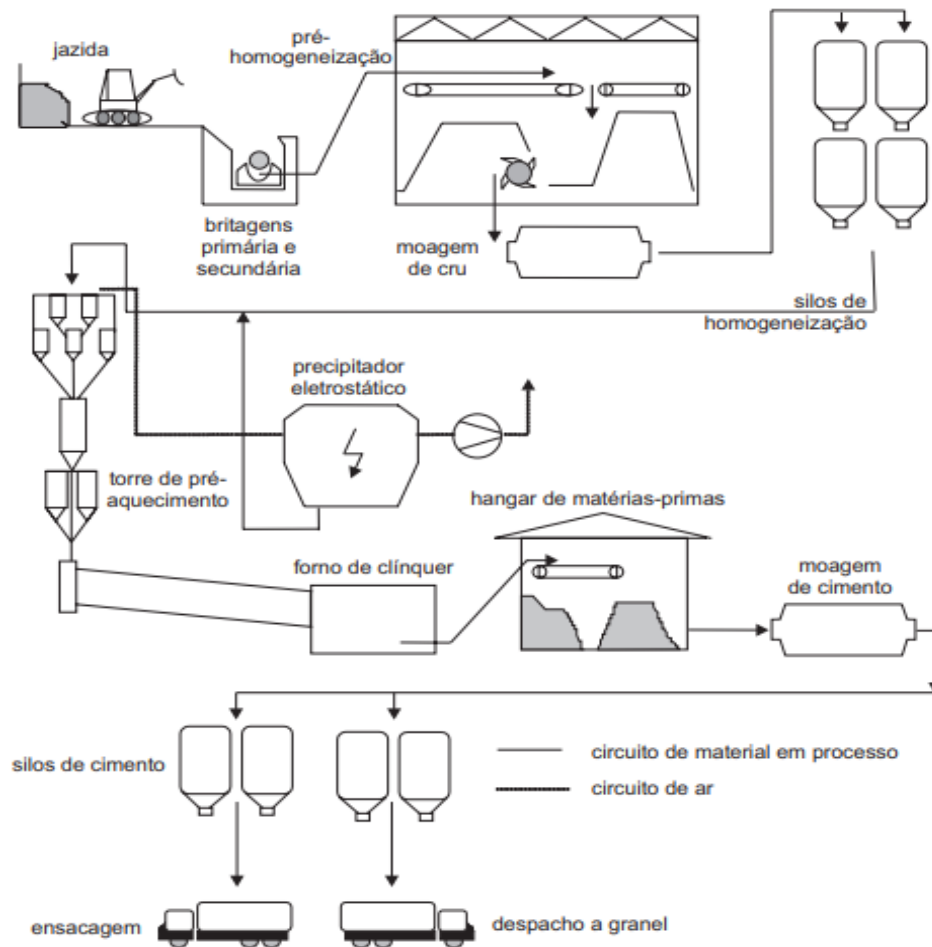


Figura 1: Fluxograma de fabricação do cimento [25].

2.1.4 Tipos de cimento Portland

Para Ribeiro [30], Smith e Hashemi [31], dos vários tipos de cimento Portland normalizados pela ABNT, podemos destacar cinco tipos principais de acordo com suas composições químicas apresentadas na Tabela 2 [30].

Todas as informações relacionadas aos tipos de cimento foram retiradas da Associação Brasileiro de Cimento Portland, ABCP [25].

Tabela 2: Tipos de cimento Portland em função das adições.

Cimento Portland		Composição da massa (%)				
Sigla	Tipo	Sigla	Clínquer	Escória	Pozolana	Filler
CP I	CP comum	CP I	100	-	-	-
	CP comum com adição	CP I-S	95-99	-	1-5	-
	CP composto com escória	CP II-E	56-94	6-34	-	0-10
CP II	CP composto com pozolana	CP II-Z	76-94	-	6-14	0-10
	CP composto com filer	CP II-F	90-94	-	-	6-10
CP III	CP de alto-forno	CP III	25-65	35-70	-	0-5
CP IV	CP pozolânico	CP IV	50-85	-	15-50	0-5
CP V	CP de alta resistência inicial	CP V	95-100	-	-	0-5

Cimento CP-I (NBR 5.732) ou Cimento Portland Comum: Possui este nome pois não possui nenhum tipo de aditivo, apenas o gesso, que tem função de retardar o início de pega do cimento, possibilitando maior tempo na aplicação. Tem alto custo e pouca resistência.

Cimento CP-II (NBR 11.578) ou Cimento Portland Composto: Conhecido por ter adição de outros materiais na sua mistura, conferindo ao cimento menor calor de hidratação, ou seja, liberando menos calor ao entrar em contato com a água, auxiliando o processo de hidratação, melhorando a resistência e durabilidade do cimento Portland. O CP-II é apresentado em três opções: CP-II E – cimento Portland com adição de escória de alto forno; CP-II Z - cimento Portland com adição de material pozolânico; e CP-II F – cimento Portland com adição de material carbonático – filler. Neste trabalho o cimento utilizado foi o CP-II F, por ser amplamente utilizado na construção civil.

Cimento CP-III (NBR 5.735) ou Cimento Portland de Alto-Forno: Possui em sua composição algo em torno de 35% a 70% de escória de alto-forno. Com isso apresenta maior impermeabilidade e durabilidade, além de baixo calor de hidratação, alta resistência a expansão devido a reação álcali-agregado, esta reação ocorre no cimento endurecido em idades avançadas, também é resistente a sulfatos, que podem comprometer a vida útil do cimento. É menos poroso e mais durável.

Cimento CP-IV (NBR-5.736) ou Cimento Portland Pozolânico: Possui em sua composição algo em torno de 15% a 50% de material pozolânico. Com isso acaba por proporcionar estabilidade no uso com agregados reativos e sob condições de ataque

ácido, especialmente ataques por sulfatos, principalmente o ácido sulfúrico. Possui baixo calor de hidratação, tornando-o bastante utilizado na concretagem de grandes volumes e sob temperaturas elevadas. Possui pouca porosidade, acaba por ser bastante resistente a ação da água do mar e de esgotos.

Cimento CP-V ARI (NBR 5.733) ou Cimento Portland de Alta Resistência Inicial:

Devido ao seu processo de fabricação, possui alta reatividade durante as primeiras horas de aplicação, tornando possível atingir resistências muito elevadas num curto período de tempo. Ao final de 28 dias de cura, também atinge resistências superiores a de cimento convencionais. É bastante utilizado em obras industriais que acabam exigindo um tempo de desforma pequeno. Um cimento do tipo CP V foi utilizado no estudo com Fluorescência de Raios X.

2.2 Comportamento dos Nêutrons

Nêutrons possuem ausência de carga elétrica, portanto não interagem com o campo Coulombiano de outras partículas, nêutrons sofrem espalhamento somente quando ocorre uma colisão com um núcleo. Neste fenômeno o nêutron pode ser espalhado em uma nova direção, ou absorvido.

2.2.1 Classificação dos Nêutrons

Os nêutrons são classificados de acordo com sua energia cinética e podem ser classificados da seguinte maneira [32].

- **Nêutrons Frios (~ 0 eV - 0,025 eV):** Nêutrons em equilíbrio térmico como por exemplo deutério líquido. Essa faixa do espectro de energia é utilizado para experimentos de espalhamento.
- **Nêutrons Térmicos (0,025 eV - 1 eV):** Nêutrons em equilíbrio térmico com o meio. Sua energia mais comum para uma temperatura de 293K é de 0,025 eV. Esse espectro de energia é o mais importante de todos para reatores térmicos.
- **Nêutrons Ressonantes (1 eV - 1 keV):** Nêutrons ressonantes possuem essa denominação devido ao seu comportamento especial. Em energias ressonantes as seções de choque podem atingir picos 100 vezes maiores do que seus valores habituais. Nessas energias a captura neutrônica excede significativamente a

probabilidade de fissão. Além do mais, é extremamente importante para reatores térmicos superar essa faixa de energia e operar somente com nêutrons térmicos o que resulta numa maior probabilidade de fissão.

- **Nêutrons Rápidos (1 keV - 10 MeV):** Nêutrons rápidos em geral possuem energia cinética superior a 1 MeV e são usualmente conhecidos como nêutrons de fissão. Estes nêutrons são produzidos por processos nucleares como por exemplo a fissão nuclear ou reações do tipo (α, n) . Nêutrons de fissão possuem energia média de 2 MeV para a U^{235} . Dentro de um reator nuclear, nêutrons rápidos são freados até se tornarem térmicos por um processo conhecido como moderação.

2.2.2 Interações dos Nêutrons com o Núcleo

As possíveis reações de interação entre nêutrons e o núcleo resultam de colisões e reações internas do núcleo alvo [32], sendo elas:

- **Espalhamento Elástico Potencial:** Quando ocorre uma interação entre o nêutron e o campo potencial do núcleo este é espalhado, sem que ocorra absorção do nêutron pelo núcleo. A energia final é composta parte pela energia cinética do núcleo e parte pelo nêutron espalhado.
- **Espalhamento Elástico Ressonante:** Quando a energia cinética de um nêutron corresponde a diferença entre a energia de ligação do núcleo e seu primeiro estado de excitação ocorre um espalhamento elástico ressonante. Neste caso ocorre decaimento do núcleo composto excitado e o nêutron emitido possui a mesma energia cinética que o nêutron incidente.
- **Espalhamento Inelástico:** Quando o nêutron incidente é absorvido pelo núcleo formando um núcleo composto, ao decair esse núcleo irá emitir um nêutron e fótons. A energia final devido a reação depende da quantidade de fótons emitidos, recuo do núcleo e do nêutron emitido.
- **Captura Radioativa:** Quando ocorre absorção do nêutron incidente formando um núcleo composto atingindo um estado excitado. O decaimento do núcleo se dá através da emissão de nêutrons, fótons, partículas beta e alfa. A captura radioativa é a reação mais importante para a AAN e será utilizada neste estudo.

- **Ejeção de Partículas Carregadas:** Quando um nêutron incidente é absorvido, um núcleo composto é formado atingindo um estado excitado. O decaimento deste núcleo ocorre mediante emissão de partículas carregadas, alfa ou beta, existe a probabilidade que sejam acompanhadas por fótons.
- **Fissão:** Quando o nêutron incidente é absorvido pelo núcleo, formando um núcleo composto excitado, nesse estado o núcleo composto é altamente instável ocasionando na ruptura do núcleo em dois ou mais núcleos instáveis. No caso do ^{235}U , há a possibilidade da separação entre dois a quatro núcleos por fissão.
- **Ejeção de Nêutrons:** Também conhecido como produção de nêutrons, neste caso o nêutron incidente é absorvido formando um núcleo composto excitado. O processo de decaimento do núcleo ocorre através da emissão de nêutrons com a possibilidade de emissão de fótons quando a energia do nêutron incidente é maior que a energia do nêutron emitido mais a energia cinética de recuo do núcleo.

2.3 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

Existem diversas técnicas analíticas diferentes para análise multi-elementar, neste trabalho utilizou-se duas delas. AAN e a Fluorescência de Raios X. O diferencial da AAN é o fato dela não depender das propriedades químicas do elemento, mas sim das propriedades nucleares dos radioisótopos. Há duas categorias que utilizam nêutrons para análise por ativação: Análise por Ativação Neutrônica Radioquímica (AANR) e Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) que não envolve nenhum tratamento químico, isto é, as amostras são irradiadas e analisadas para obter a informação desejada sobre os elementos de interesse. A AAN consiste em irradiar uma amostra, bombardeando seu núcleo com nêutrons ativando a amostra, geralmente são utilizados nêutrons térmicos, mas nêutrons rápidos também podem ser utilizados, como demonstrado no estudo utilizando o código MCNP6. Posteriormente essa radioatividade induzida é medida utilizando detectores apropriados. A possibilidade de ocorrência destas reações nucleares depende das características do núcleo alvo, energia dos nêutrons incidentes, abundância isotópica e a meia-vida do radionuclídeo produzido. A técnica de AAN apresenta sensibilidade, seletividade e capacidade analítica de determinar elementos químicos presentes até mesmo na concentração de traços numa

amostra [33]. Essas propriedades tornam a AAN uma ferramenta analítica extremamente poderosa, sendo classificada como técnica primária em radioquímica. A reação mais comum em AAN é a captura radioativa via reação (n, γ) essa configuração está ilustrada na figura 2.

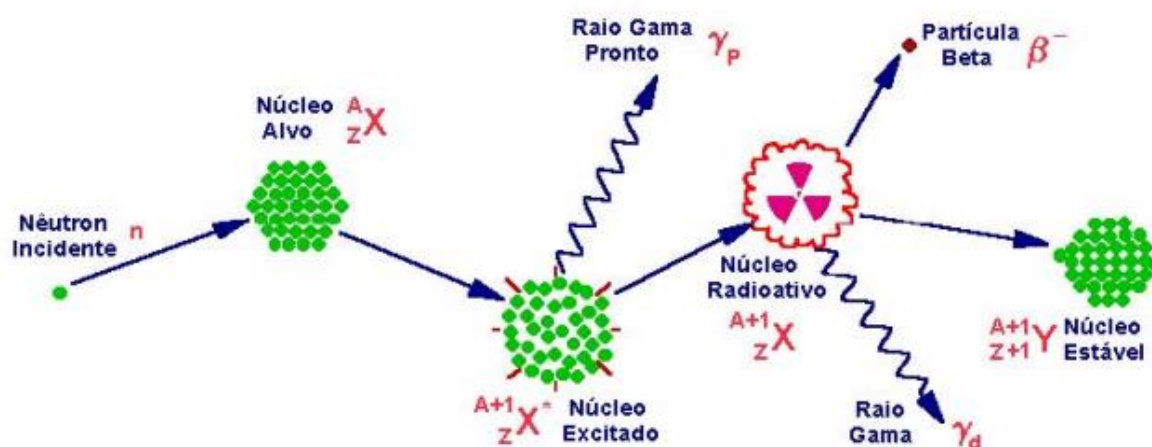


Figura 2: Diagrama ilustrando o processo de captura neutrônica por um núcleo alvo, sucedido por emissões de raios gama [34].

Quando um nêutron interage com o núcleo alvo através de um espalhamento inelástico a probabilidade de um nêutron ser absorvido formando um núcleo composto é medida pela seção de choque que usualmente é medida em barns (σ). Após a formação de um núcleo composto, ele decai imediatamente para uma configuração mais estável, emitindo um ou mais raios gamas prontos (*PGNAA*), eles são chamados assim, pois são tipicamente emitidos num tempo muito curto na ordem de 10^{-14} s, logo após a formação do núcleo composto. Em muitos casos a nova configuração gera um núcleo radioativo, que decai através da emissão de partículas α e β , e um ou mais raios gama. A radiação emitida possui energia e meia-vida características de cada núcleo que podem variar de uma fração de segundos até muitos anos. Deste modo, pode-se separar a AAN em duas categorias: Análise por Ativação Neutrônica com gamas prontos, onde a medida ocorre durante a irradiação, ou Análise por Ativação Neutrônica com gamas atrasados. A Análise por Ativação Neutrônica com gamas atrasados é a técnica mais comum, geralmente o termo AAN se refere diretamente ao uso da técnica de AAN por gamas atrasados.

Para a análise das amostras no LMN/SEREA do IEN, foi utilizado o método comparativo. Este método consiste na irradiação de duas ou mais amostras ao mesmo tempo, sob as mesmas condições e sob o mesmo fluxo de nêutrons. Devem ser usadas tantas amostras de referência quantas forem necessárias em cada estudo, isto é, já certificadas quanto aos graus de pureza dos elementos a serem identificados e quantificados, tais amostras serão empregadas por comparação para a quantificação das amostras alvos. Neste trabalho foram utilizadas 3 amostras de referência, Ca, Fe, Si. O Método Comparativo consiste em confrontar os resultados da espectrometria gama do padrão e da amostra, comparando a área líquida entre esses dois espectros, é possível inferir a massa do elemento desejado na amostra. Este cálculo é descrito na equação 4 e também leva em consideração o tempo vivo de medição na espectrometria gama. O Tempo Vivo pode ser entendido como o tempo efetivo de contagem. Pela natureza probabilística do decaimento radioativo, existe a possibilidade de que algum evento seja perdido por ocorrer muitas interações num intervalo muito curto de tempo.

$$A = \frac{A_L}{T_V \epsilon_\gamma I_\gamma} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (2)$$

$$\frac{m_a}{m_p} = \frac{\frac{A_L^a}{T_V^a \epsilon_\gamma I_\gamma} \cdot e^{\lambda t_e^a}}{\frac{A_L^p}{T_V^p \epsilon_\gamma I_\gamma} \cdot e^{\lambda t_e^p}} \quad (3)$$

No caso em que a geometria do detector foi idêntica para as os termos para a eficiência de contagem do detector e probabilidade de emissão dos raios gama, tem-se:

$$\frac{m_a}{m_p} = \frac{\frac{A_L^a}{T_V^a} \cdot e^{\lambda t_e^a}}{\frac{A_L^p}{T_V^p} \cdot e^{\lambda t_e^p}} \quad (4)$$

- m_a = massa do elemento na amostra;
- m_p = massa do elemento contida no padrão (referência) já certificada;
- A_L^a = área líquida do fotopico principal do elemento em análise na amostra;
- A_L^p = área líquida do fotopico principal do elemento em análise na amostra do padrão;
- T_V^a = tempo vivo de contagem na amostra;
- T_V^p = tempo vivo de contagem do padrão;
- ϵ_γ = eficiência do detector para dada energia;
- I_γ = probabilidade de emissão de gamas;
- λ = constante de decaimento radioativo;
- t_e = intervalo de tempo entre a saída da amostra e dos padrões do reator e o início da medição (contagem de gamas) no detector HPGe (tempo de espera).

Quando não existe um padrão de comparação, faz-se uso do Método Absoluto, este método exige conhecimento preciso do fluxo de nêutrons, ele é descrito pela Equação 5.

$$m = \frac{\lambda \cdot (C - BG) \cdot e^{\lambda \cdot t_e} \cdot PA}{\epsilon \cdot H \cdot I \cdot N_0 \Phi \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_c})} \quad (5)$$

Onde:

- m = massa (g);
- N_0 = constante de Avogadro $6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}$;
- σ = seção de choque de ativação (cm^2);
- λ = constante de decaimento (s^{-1});

- C = área líquida do fotopico principal do elemento em análise na amostra;
- BG = área líquida para a radiação de fundo (*background*) do fotopico em análise;
- ϵ_γ = eficiência do detector para dada energia (%);
- H = abundância isotópica do elemento (%);
- PA = peso atômico da amostra;
- Φ = fluxo de nêutrons ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);
- I_γ = probabilidade de emissão de gamas (%);
- t_e = tempo de espera para o início da contagem (s);
- t_i = tempo de irradiação das amostras (s);
- t_c = tempo de contagem (s).

Das equações 3 e 4, é necessário quantificar o elemento que deseja-se estudar no padrão. Uma forma eficiente de se fazer isso é utilizando uma substância padrão, cujo seu grau de pureza já tenha sido certificado. Na equação 6 por equivalência pode-se comparar a massa atômica do padrão e do elemento de estudo contido neste padrão. Tendo conhecimento da massa total do padrão que será utilizada no estudo, é possível inferir a massa total do elemento estudado neste padrão.

$$m_{ap} \cdot m_{ae} = m_p \cdot m_e \quad (6)$$

- m_{ap} = massa atômica do padrão;
- m_{ae} = massa atômica do elemento;
- m_p = massa do padrão;
- m_e = massa do elemento.

2.4 Correções para o Tempo de Baricentro

A correção do baricentro ou tempo de baricentro t_b é muito importante para correção do decaimento sofrido pelo radiounuclídeo durante o intervalo de tempo que a espectrometria foi realizada. Deste modo, ela é tão importante quanto à relação entre a meia-vida e o tempo de intervalo de contagem. Ou seja, para radionuclídeos de meia-vida longa se comparados com o intervalo do tempo de contagem, esta correção acaba sendo irrelevante. Ela torna-se importante na situação inversa, ou seja, quando tem-se um radioisótopo com meia-vida curta no qual a contagem é realizada durante um intervalo de tempo comparável ao da meia-vida. O tempo de baricentro pode ser expresso pela equação 7, onde t_r é o tempo real (s), o tempo total transcorrido durante a espectrometria.

$$t_B = t_e + \frac{1}{\lambda} + \left[\frac{t_r}{1 - e^{-\lambda t_r}} \right] \quad (7)$$

- t_e = tempo de espera para o início da contagem (s);
- λ = constante de decaimento (s^{-1});

2.5 Cálculo de incerteza

Após a obtenção dos resultados para o cálculo das massa pelo método comparativo, calcula-se o erro associado da medida por meio da equação 8.

$$\frac{\sigma_{m_a}}{m_a} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{AL_a}}{AL_a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{AL_p}}{AL_p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_p}}{m_p}\right)^2} \quad (8)$$

- σ_{m_a} = Incerteza na massa da amostra;
- m_a = Massa da amostra obtida;
- σ_{AL_a} = Incerteza na área líquida do fotopico da amostra;
- AL_a = Área líquida da amostra;
- σ_{AL_p} = Incerteza na área líquida do fotopico do padrão;
- AL_p = Área líquida do padrão;

- σ_{m_p} = Incerteza na massa do padrão;
- m_p = Massa do padrão.

2.6 Seção de Choque Nuclear

Experimentos de colisão são usualmente expressos em grandezas características conhecidas como seção de choque [35, 36]. De maneira simples, a seção de choque nuclear quantifica a probabilidade de ocorrer interação entre uma partícula incidente e um núcleo alvo. A seção de choque é tipicamente denotada pela letra grega σ que é medida em unidades de área [m^2]. A unidade padrão para medir uma seção nuclear é o barn, que é igual a $10^{-28} m^2$ ou $10^{-24} cm^2$, usualmente o barn é expresso em centímetros quadrados [37]. Neste estudo foram adotadas as seções de choque das tabelas da IAEA (1990) [5]. Observa-se que o conceito de seção de choque nuclear, pode ser quantificado fisicamente em termos de “área alvo característica”, onde uma área maior significa uma maior probabilidade de interação. Na figura 3 é possível observar um nêutron térmico incidente (*incident thermal neutron*), se aproximando de um núcleo alvo de ^{235}U (*target ^{235}U nucleus*). Quatro seções de choque são analisadas; a seção de choque de fissão de 583 barns (*Fission*), captura radioativa de 99 barns (*Capture*), espalhamento (*scattering*) de 10 barns e a seção de choque geométrica com um valor muito baixo de 1,74 barns (*Geometrical*).

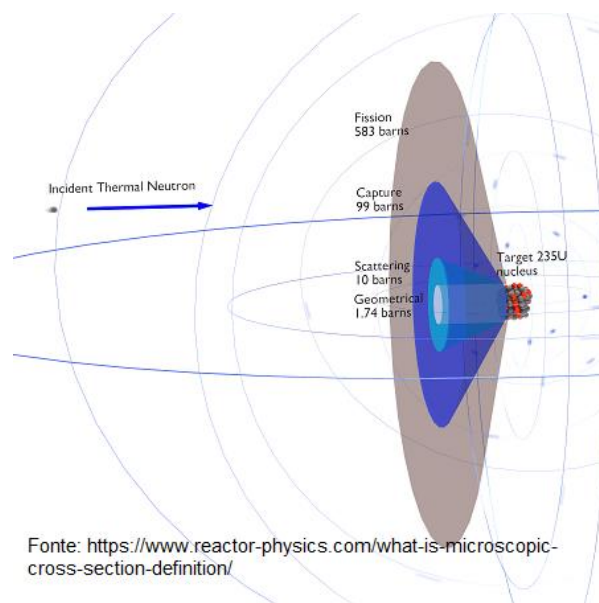


Figura 3: Ilustração da seção de choque em barns considerando a incidência de um nêutron térmico em um núcleo alvo de U^{235} .

2.7 Reações de Interferência

Reações de interferência, também classificadas como reações do tipo (n, p) podem ocorrer de três maneiras diferentes, primeira ordem, segunda ordem e espectral. Reações de interferência em geral são indesejadas, pois podem criar equívocos na quantificação de algum elemento, deste modo gerando resultados imprecisos.

2.7.1 Interferências de Primeira Ordem

Quando uma amostra é submetida ao fluxo de nêutrons num reator, há contribuição de nêutrons de variadas energias, podendo ocorrer reações de interferências primárias [38]. Quando este fluxo irradia uma amostra, há a possibilidade de dois tipos distintos de interação formarem o mesmo tipo de nuclídeo. Exemplificando, quando uma interação com nêutrons rápidos com ^{56}Fe produz o ^{56}Mn , numa reação do tipo $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$, por outro lado, a interação com nêutrons térmicos com o ^{55}Mn produz o ^{56}Mn , numa reação do tipo $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$. Com isso é possível inferir que a previsão das possíveis reações é fundamental. A seção de choque para reações de interferência são em sua maioria menores que as de captura, além do mais, são dependentes de um fluxo de nêutrons rápidos, que costuma ser baixo em reatores moderados [39].

2.7.2 Interferências de Segunda Ordem

As interferências de segunda ordem ocorrem com probabilidades menores do que as interferências primárias. É possível descrever as interferências de segunda ordem como uma alteração no núcleo alvo que desejamos estudar, através de um processo de ativação, seguido por um decaimento. Um caso de interferência de segunda ordem ocorre no processo de ativação do ^{59}Co , originando o ^{60}Co à partir da reação $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$, numa reação de interferência de primeira ordem, a quantidade total de ^{59}Co somente seria alterada, quando transformada em ^{60}Co . No caso da interferência de segunda ordem, se esta amostra possuir ^{58}Fe em sua composição, qualquer contaminante do ferro possui em média 0,28% de ^{58}Fe em sua composição. É possível ocorrer uma reação do tipo $^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$, no qual existe a probabilidade de ocorrer um decaimento beta do ^{59}Fe originando o ^{59}Co , desta maneira alterando a quantidade inicial de ^{59}Co . Este novo ^{59}Co resultante do decaimento beta do ^{59}Fe poderá participar do processo de ativação se tornando ^{60}Co [15, 38].

2.7.3 Interferências Espectrais

Esse tipo de interferência pode ocorrer durante a espectrometria gama. Ela acontece quando o detector possui baixa resolução em energia, tornando impossível distinguir os picos de energia mais próximos.

2.8 O Código MCNP6

O código de transporte de radiação de partículas MCNP, é uma ferramenta de simulação tridimensional multipropósito, capaz de transportar até 37 tipos diferentes de partículas. O MCNP possui inúmeras aplicações, dentre elas estudo de blindagens, detectores de radiação e dosimetria. O MCNP6 é descrito como a fusão dos códigos computacionais MCNP5 e MCNP-X [40], mas pode-se afirmar que ele é muito mais do que isso, o MCNP6 adiciona ferramentas únicas, que não estavam presentes nas versões anteriores. O MCNP6 é o resultado de seis anos de esforços das equipes de desenvolvimento dos códigos MCNP5 e MCNP-X [41]. Dentre as novas ferramentas, duas podem ser destacadas, são elas o Cartão ACT (*Activation Control Card*) utilizado para simular reações que envolvam a produção de gamas ou nêutrons atrasados e a *Time Tally* que permite separar os eventos em janelas de tempo pré-determinadas [42]. Isso torna o MCNP6 um código muito eficiente para a simulação de amostras multielementares com radioisótopos que possuem meia-vida bastante distintas.

2.9 Fluorescência de Raios X

O grande advento da técnica de Fluorescência de Raios X (XRF, sigla em inglês) consiste na sua capacidade de fornecer informações do material de maneira não invasiva, ou seja, é uma técnica, assim como a Análise por Ativação Neutrônica de caráter não destrutivo. A técnica de XRF possui a capacidade de detectar e quantificar concentrações de elementos presentes numa amostra analisada, pois a radiação de fluorescência emitida é característica para cada elemento químico [43].

A Fluorescência de Raios X, se baseia em fenômenos físicos bem conhecidos e documentados, onde os elementos químicos emitem radiações características quando excitados de maneira adequada [44]. Primeiramente, para que ocorra um experimento utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X, a amostra deve ser excitada por um feixe primário de raios X. A excitação da amostra se deve a absorção dos fótons

provenientes dos raios X, neste estado será emitida pelos elementos presentes na amostra uma fluorescência característica. Essa fluorescência chama-se de feixe secundário de raios X que possui energia característica. Vale ressaltar que a Fluorescências de raios X geralmente é aplicada para determinar elementos com número atômico ≥ 11 (Na) [43]. Um fator que pode explicar isso é que a penetração dos Raios X provenientes de fluorescência na matéria é muito baixa. Devido a isto, as informações obtidas pela fluorescência são oriundas das camadas mais superficiais do material estudado [43].

2.10 Detectores e Espectrometria

2.10.1 Detector Semicondutor de Germânio Hiperpuro (HPGe)

Um detector de radiação tem como função medir certas radiações ionizantes, neste estudo foi medida a radiação gama com a AAN e raios X com a técnica de fluorescência. A radiação ionizante consiste em ondas eletromagnéticas com energia suficiente para retirar elétrons de átomos, alterando sua estrutura, este processo é conhecido como ionização. Detectores são feitos de materiais sensíveis à radiação ionizante, dentre os quais podemos destacar detectores a gás, detectores cintiladores, semicondutores e termoluminescentes. Detectores semicondutores apresentam uma resolução em energia superior aos demais, portanto neste estudo foi utilizado um detector semicondutor de Germânio Hiperpuro (HPGe) [12]. O funcionamento de um detector semicondutor se dá a partir do princípio de excitação de elétrons, quando os elétrons passam da banda de valência para a banda de condução tornando possível o processo de detecção. Dentre as razões para utilizar o detector semicondutor HPGe, pode-se citar [45]:

- Alto número atômico do Germânio, aumentando a probabilidade de interação e conseqüentemente melhorando a eficiência;
- Os detectores semicondutores tem um pulso de saída que depende diretamente da quantidade de pares elétron-buraco produzidos. Um buraco é a falta de um elétron numa posição onde um elétron poderia existir. A ausência de um elétron deixa uma carga líquida positiva na posição do buraco. Os buracos pertencem a uma classe que é conhecida como quasipartícula [45]. O detector semicondutor fornece um pulso proporcional

a energia do fóton incidente, isso torna possível identificar o fóton emissor [12];

- Para um par elétron-buraco ser produzido a energia mínima necessária é de 3,5 eV, deste modo, a quantidade de portadores gerados em um meio semiconductor pela passagem e perda de energia da radiação incidente é muito maior. Isso acaba sendo responsável por uma resolução em energia superior, quando comparada aos detectores gasosos 30 eV e cintiladores 350 eV [12, 14].
- Ao se criar um alto número de pares, os detectores semicondutores proporcionam diversas vantagens, dentre as quais pode-se destacar no que tange a resolução em energia é a diminuição da flutuação estatística e a influência de ruídos eletrônicos, melhorando significativamente a relação sinal-ruído [12].

2.10.2 Blindagem

Para o uso de blindagens em espectrometria de raios gama existem blindagens específicas. A ideia é minimizar a radiação de fundo do ambiente para que ela não interfira na medida da amostra [47]. A blindagem ideal deve utilizar “chumbo envelhecido”, denominado dessa forma por ser isento de impurezas radioativas, principalmente àquelas provenientes de testes nucleares [48].

A blindagem deve possuir de 5 a 10 cm de espessura, sendo que 10 cm de chumbo são suficientes para blindar satisfatoriamente raios gama de até 2 MeV [49]. Para blindagens com alto fator de atenuação, principalmente em relação às radiações de fundo (*background*) deve-se usar três camadas metálicas na sua composição. A primeira camada externa, é constituída de chumbo (blocos ou peça fundida), uma segunda camada de revestimento interno com espessura cerca de 5 mm de cádmio e uma terceira, de cobre ou alumínio, com cerca de 2 mm de espessura.

A função da camada de cobre é de atenuar os raios X característicos emitidos pela fluorescência do chumbo, com energias entre 72 a 87 keV, devido às interações com as radiações externas. A camada de cádmio é para atenuar estas radiações do chumbo que, por sua vez, emite raios X característicos com energias entre 22 e 27 keV.

O cobre atenua tais radiações, mas emite raios X característicos de 8 keV, com muito baixa intensidade [48].

A blindagem HPLBS da Ortec apresenta 28 polegadas de diâmetro por 40 polegadas de profundidade na cavidade. Um revestimento graduado de camadas de cobre e estanho é fornecido para a supressão de raios-X de chumbo. O material de blindagem a granel é feito de chumbo e possui 10 cm de espessura. Todas as superfícies externas são acabadas em poliuretano texturizado durável. Todas as blindagens são ajustadas na fábrica e as portas e tampas móveis são posicionadas com material de embalagem para impedir a abertura durante o transporte. Maiores informações podem ser obtidas acessando o site da Ortec.

2.11 Reator Argonauta

O projeto conhecido como *Nuclear Assembly for University Training* do Laboratório Nacional de Argonne nos Estados Unidos da América, foi responsável pela construção de um reator para pesquisa, a este reator foi dado o nome de *Argonaut*. A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) formalizou um contrato com a empresa CBV Ltda, cujo objetivo era o de adaptar o projeto original do *Argonaut*, originando assim o projeto de construção do Reator Argonauta em solo brasileiro. A construção iniciou-se em 1962 e sua inauguração foi em 1965 com a presença do Presidente da República vigente, Vossa Excelência Marechal Castello Branco. A primeira criticalidade registrada pelo Reator Argonauta ocorreu em 20 de fevereiro de 1965.

O principal objetivo deste projeto era o de fortalecimento da pesquisa em Física de Reatores, treinar profissionais, técnicos e pesquisadores em tecnologias nucleares. A potência máxima do reator Argonauta é de 10 kW, porém ele é licenciado para operar até uma potência máxima de 1 kW por um período de 1 hora e 500 W em operação contínua. Geralmente o Argonauta opera com potência de 340 W, uma baixa potência de operação, com isso não há grande variação na temperatura do combustível, tornando simples e eficaz o desligamento apenas retirando o moderador. O Argonauta é um reator de pesquisa que utiliza urânio enriquecido à 19,91% do isótopo ^{235}U , moderado a água e tendo como refletor grafita nuclearmente pura, de origem francesa. A grafita é importante, pois minimiza a fuga de nêutrons, aumentando a eficiência do reator. Os elementos combustíveis foram fabricados em São Paulo, pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN.

2.11.1 Principais Características do Reator

Potência licenciada: 1 kW até 1 hora e 500 W contínuo.

Potência usual: 340 W.

Tipo de combustível: U_3O_8 , urânio enriquecido a 19,91 % em ^{235}U .

Massa crítica atual: 2113,44 g de ^{235}U .

Massa de operação: 2136,21 g de ^{235}U .

Carregamento atual: 4 elementos combustíveis (NORMAL) com 17 placas ($\sim 20,0$ g ^{235}U);

2 elementos combustíveis (EMX) de 11 placas ($\sim 20,0$ g ^{235}U .) +6 placas; ($\sim 10,0$ g ^{235}U);

2 elementos combustíveis (EGP) com 7 placas ($\sim 10,0$ g ^{235}U) + $\frac{1}{2}$ prisma de grafita.

Arranjo do Núcleo: Dois cilindros de alumínio, colocados concêntricamente, de modo a formar um anel cilíndrico;

Diâmetro interno do cilindro menor: 603,2 mm;

Diâmetro interno do cilindro maior: 904,4 mm;

Altura: 1165 mm.

Moderador: Água deionizada entre as placas, cunhas de grafita entre os elementos combustíveis.

Refletor: Composto por grafite na região periférica externa e água na partes superior e inferior.

Blindagem Biológica: Blocos de concreto de diferentes dimensões , para evitar a formação de feixes indesejáveis de nêutrons e gamas, estes blocos de concreto estão empilhados em torno do refletor. A blindagem do topo é constituída de um escudo de concreto

revestido com chapa de aço, possuindo um tampão circular para permitir acesso ao núcleo.

Partida: Manual, até a potência programada.

2.11.2 Controle do Reator

O Reator Argonauta tem 6 barras, destas barras, 3 barras são de segurança e 3 barras de controle, localizadas em canais existentes no refletor, no entorno do núcleo, estas barras possuem as características apresentadas na Tabela 3, as barras de segurança 1 e 3 possuem as mesmas características.

Tabela 3: Barras de Controle do Reator

	Segurança (1, 3)	Segurança (2)	Controle Aproximado	Controle Grosseiro	Controle Preciso
Material	Cádmio	Cádmio	Cádmio	Cádmio	Cádmio
Dimensões (mm)	178x178x 0,76	178x178x 0,76	178x178x 0,76	178x178x 0,76	178x178 x 0,76
Reatividade	<0,001%	2,46%	<0,001%	1,64%	0,34%

Na configuração do reator as barras se deslocam verticalmente, estas sendo acionadas por motor elétrico, neste caso se obtém das barras de controle informações acerca de suas posições através da mesa de controle. Não há indicação da posição das barras de segurança na mesa de controle, existe apenas a indicação “BARRA FORA” ou “BARRA DENTRO”. Quando as barras se desacoplam da embreagem magnética, elas caem pela ação da gravidade o que caracteriza um sistema de segurança passiva. O sistema hidráulico do reator é equipado com um tanque, tubulação e uma válvula de dreno, tendo a capacidade de escoar toda a água do núcleo em 13 segundos, cessando a moderação e iniciando o processo de desligamento do reator. O tanque de dreno fica localizado em um poço num nível inferior ao do núcleo, para que seja possível escoar a água sem necessidade de bombas. Ao retornar para o tanque a água é filtrada e deionizada.

2.11.3 Desligamento

Automático:

- Baixo nível de água;
- Temperatura, efeito *Doppler*;

- Monitores de área são capazes de detectar altos níveis de radiação gama no Reator, que por motivos de segurança resulta no seu desligamento.

Manual:

- Mesa de controle com 2 botões (liga e desliga);
- Poço do reator, 1 botão;
- Coluna térmica externa, 1 botão;
- Topo do reator, 1 botão.

2.10.4 Canal de Irradiação

A maioria dos experimentos do Reator Argonauta são realizados no canal J9, dentre os quais é possível destacar a técnica de Análise por Ativação Nêutronica, ativação de radiotraçadores, neutrongrafia e determinação da seção de choque de elementos/amostras. O canal é equipado com um filtro móvel de cádmio e um detector do tipo proporcional de Trifluoreto de Boro (BF₃). O fluxo de nêutrons próximo ao núcleo onde as amostras são irradiadas é de aproximadamente 10^9 n.cm⁻².s⁻¹. O Reator Argonauta possui um total de nove canais, estes canais permitem a inserção de amostras para estudo, estes canais ficam muito próximas do arranjo de elementos combustíveis, geralmente o mais utilizado em experimentos é o canal J9. O canal J9 é o conduto de radiação que chega mais perto dos elementos combustíveis, e, conseqüentemente, fornece o maior fluxo de nêutrons. Nas figuras 4 e 5 é possível observar o núcleo do Reator Argonauta. A região sombreada na figura 4 representa a disposição dos elementos combustíveis. A figura 5 é uma imagem mais ampliada do núcleo do reator.

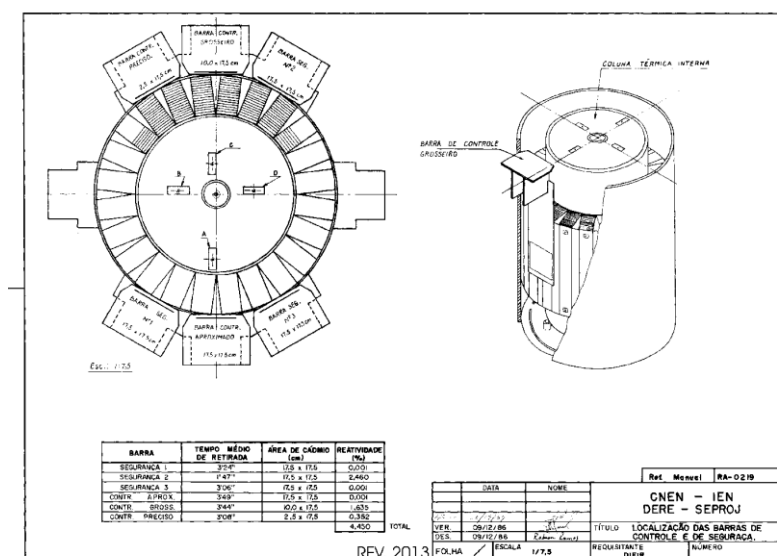


Figura 4: Núcleo do Reator Argonauta, Manual do Reator.

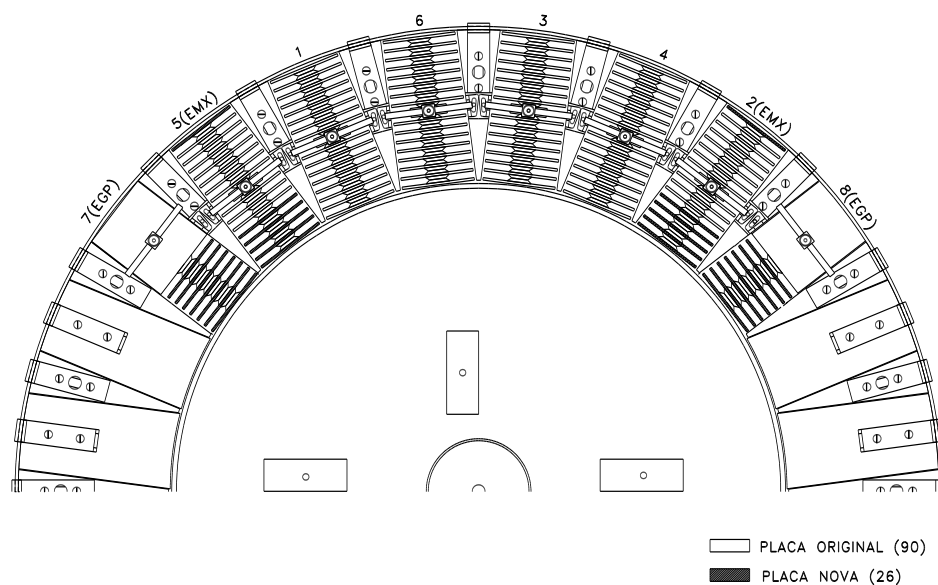


Figura 5: Nova configuração do núcleo do reator com as novas placas.

Com o auxílio de um bloco de grafite denominado de “Segmento interior opcional”, figura 6, amostras são acomodadas a uma distância fixa de 63,5 mm do núcleo.

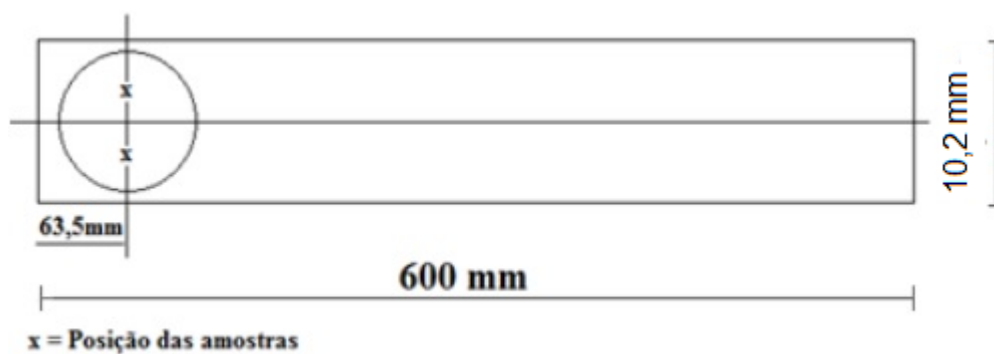


Figura 6: Segmento interior opcional.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Equipamentos e materiais utilizados para a Análise por Ativação Neutrônica

Equipamentos e materiais do SEREA utilizados para a preparação das amostras:

- Lâmina de serra utilizada para redimensionar os portas amostras;
- Paquímetro digital Mitutoyo com 2 casas decimais de precisão;
- Duas amostras de cimento Portland do tipo CP II de marcas nacionais diferentes, adquiridas em lojas de construção civil;
- Porta amostra: um tubo com tampa para as amostras de cimento, 3 tubos cortados de tamanhos semelhantes selados com uma folha de alumínio;
- Balança Gehaka com quatro casas decimais de precisão e tempo de calibração de 30 minutos;

Materiais e equipamentos do SEREA utilizados no processo de ativação das amostras e dos padrões no Reator Argonauta:

- Equipamentos de proteção individual: luvas descartáveis, dosímetro digital, pinça, castelo de chumbo para o transporte da amostra, etiquetas de indicação para presença de material radioativo, balde selado e etiquetado para realizar o transporte das amostras.
- Segmento interior opcional do canal J9, Reator Argonauta: peça rotacional de encaixe com distância do núcleo de 63,5 mm, onde foram colocadas as amostras e padrões.

Equipamentos do Laboratório de Medidas Nucleares do SEREA (LMN/SEREA) utilizados na espectrometria gama :

- Microcomputador: instalados todos os softwares referentes a espectrometria de raios gama;
- Software Maestro v7.0;
- Detector de Germânio Hiperpuro Canberra com eficiência de 20% e resolução de 1,8 keV no pico de 1332 keV do ^{60}Co .

3.1.1 Materiais de referência com certificado de pureza

O padrão de comparação para a determinação das concentrações de cálcio e ferro utilizados foram o Carbonato de Cálcio (anidro) para a análise CaCO_3 código 01401 do Grupo Química que pode ser observado na figura 7 e o óxido de ferro tipo III

Fe_2O_3 que pode ser observado na figura 8, ambos disponibilizados pelo Laboratório de Desenvolvimento de Radioisótopos por Ativação Neutrônica – LDRAN/SEREA. Na condição determinada para irradiação dos materiais apresentados neste estudo, foram realizadas ativações com os padrões de Ca, Si e Fe. Porém, não foi possível quantificar via espectrometria gama a quantidade de silício no cimento de maneira satisfatória, devido a sua meia-vida muito curta, tempo de irradiação no Reator Argonauta e o tempo de espera, o padrão de silício pode ser observado na figura 9.

- Padrão de Ca: CaCO_3 com 98,7% de pureza certificada;
- Padrão de Fe: Fe_2O_3 com 98% de pureza certificada;
- Padrão de Si: Silício puro com 99% de pureza certificada.



Figura 7: Carbonato de Cálcio, com 98,7% de pureza.



Figura 8: Óxido de ferro tipo III, com 98% de pureza.

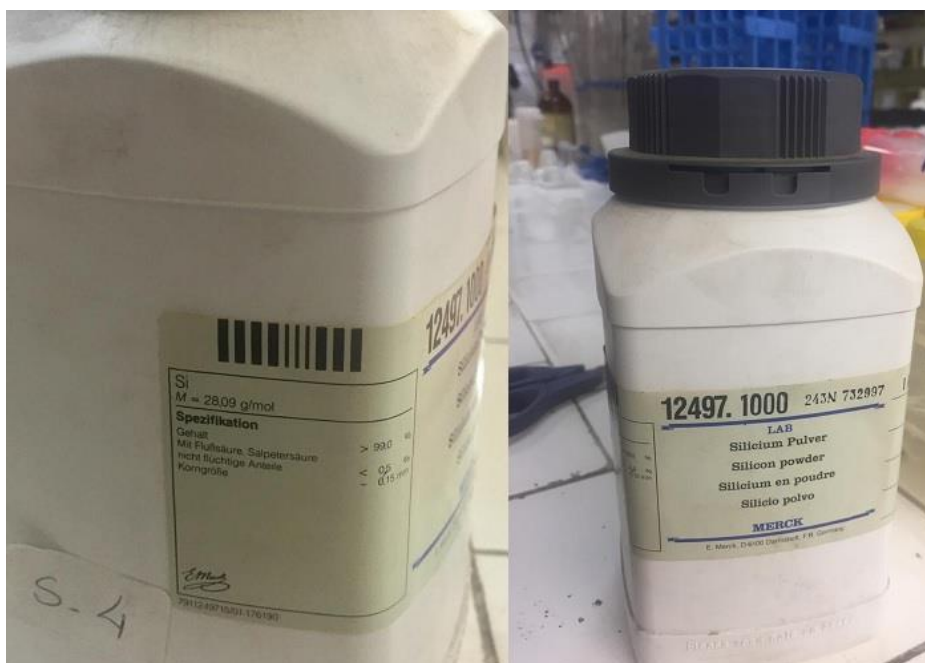


Figura 9: Silício com 99% de pureza.

3.2 Pesagem e preparo das amostras

Para a preparação dos porta amostras, utilizou-se um porta amostras para o armazenamento do cimento. Já para as amostras padrão de silício, ferro e cálcio, três porta amostras padrão foram redimensionados com o auxílio de um paquímetro digital que pode ser observado na figura 10. Os cimentos que foram utilizados são de marcas nacionais comercializados na indústria cimenteira com aplicações na construção civil. Os padrões de Fe_2O_3 e CaCO_3 foram obtidos no Laboratório de Desenvolvimento de Radioisótopos por Ativação Neutrônica – LDRAN/SEREA do Instituto de Engenharia Nuclear IEN-CNEN. O silício puro foi obtido no departamento de Química Analítica, do IQ-UFRJ. A transferência dos porta amostras com os cimentos e os padrões obedeceram todas as práticas de controle de qualidade do reator Argonauta, onde todas as amostras passam por compactação e pesagem, todas as amostras foram lacradas e envoltas com PVC.



Figura 10: Paquímetro digital Mitutoyo, com 2 casas decimais de precisão.

Para o procedimento do trabalho foram utilizados três porta amostras padrão e três porta amostras redimensionados, que foram pesados individualmente e enumerados para identificação posterior. Este procedimento foi realizado para as duas amostras de cimento. Para uma das amostras comparamos somente o padrão do Ca, portanto não houve a necessidade de redimensionar o porta amostras e para a outra amostra, fizemos a comparação com os padrões de Ca, Si e Fe. Nas figuras 11.a e 11.b é possível observar a pesagem de uma das amostras de cimento. Primeiramente foi identificada a massa do porta amostras e logo em seguida a massa do porta amostras preenchido com a amostra de cimento Portland II, foram realizadas três pesagens para cada porta amostra, tanto para o padrão como para os porta amostras redimensionados.

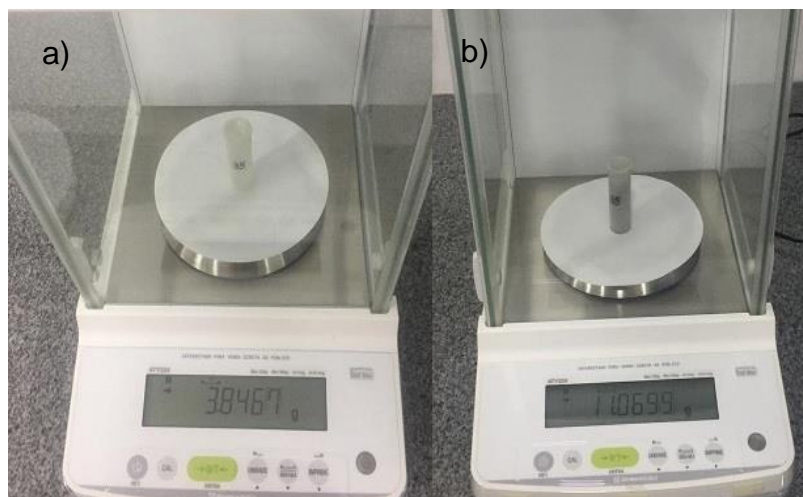


Figura 11: Pesagem de uma das amostras de cimento Portland II. a) Pesagem do porta amostras vazio. b) Pesagem do porta amostras preenchido com cimento Portland II.

Os porta amostras passaram por um processo de limpeza com o objetivo de minimizar a presença de impurezas. Para lacrar de maneira eficiente os porta amostras redimensionados, foram usadas folhas de alumínio para a separação dos padrões. A separação foi feita com o objetivo de realizar diversas irradiações no reator Argonauta, onde o tempo de irradiação iria variar de acordo com a meia-vida do elemento estudado. Na figura 12.a, a pesagem do porta amostras preenchido com silício e na figura 12.b a folha de alumínio. As massas dos portas amostras redimensionados, com carbonato de cálcio de óxido de ferro tipo III respectivamente, podem ser observados nas figuras 13.a e 13.b.

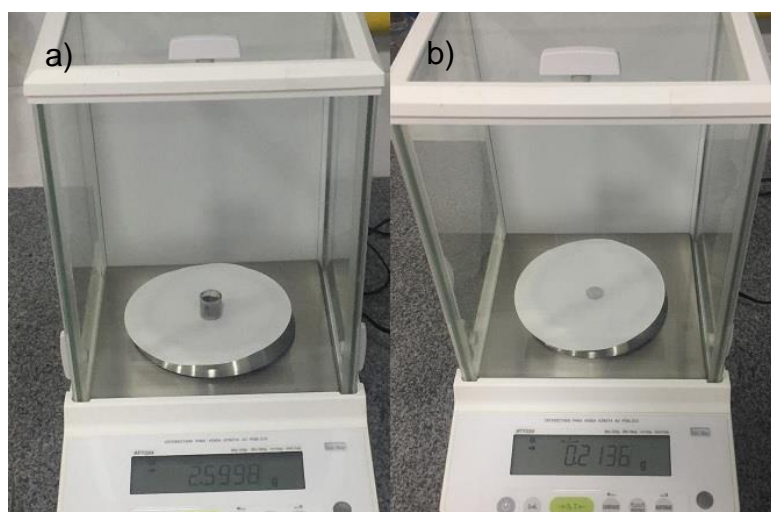


Figura 12: Pesagens do padrão de silício e da folha de alumínio utilizada para fechar os porta amostras. a) Pesagem do padrão de silício. b) Pesagem da folha de alumínio.

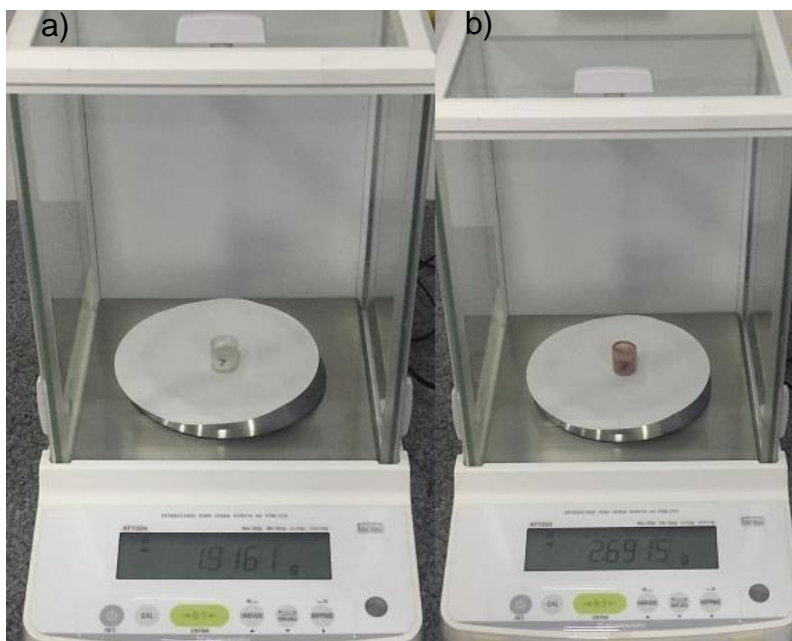


Figura 13: Pesagem dos padrões ativados no canal J9 do Reator Argonauta. a) Porta amostra número 2, preenchido com CaCO_3 . b) Porta amostra número 3, preenchido com Fe_2O_3 .

Na figura 14 podemos ver lado a lado a folha de alumínio (14.b) e a maneira com que a folha de alumínio foi utilizada para lacrar o porta amostra redimensionado com os padrões (14.a). Como neste estudo foi utilizado o método comparativo, essa técnica de redimensionamento dos porta amostras foi adotada para permitir com que fosse possível ativar simultaneamente os 3 padrões de Ca, Si e Fe junto com a amostra de cimento. Com isso é certificado de que os 3 padrões e o cimento seriam ativados sob as mesmas condições. O segmento interior do canal J9 (figura 16) permite somente o armazenamento de dois portas amostras simultaneamente. Portanto, este método de redimensionar três portas amostras, sendo um para cada padrão foi adotado. Pois as dimensões nas duas cavidades comportam somente um porta amostra padrão cada. No processo de ativação para a segunda amostra de cimento, onde ativamos somente um padrão de cálcio. Esse procedimento não foi necessário, utilizamos dois portas amostras padrão.

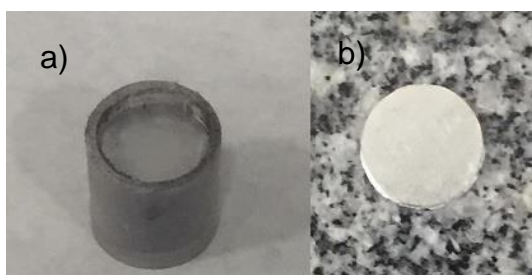


Figura 14: a) Porta amostra preenchido com silício e fechado com a folha de alumínio. b) Folha de alumínio.

3.3 Radiação de fundo (*background*)

A radiação de fundo, conhecida como *background* ou simplesmente BG, é um dos elementos fundamentais para a confiabilidade da medida realizada. A radiação de fundo é uma medida do nível de radiação ionizante presente no ambiente em um local específico que não se deve à introdução deliberada de fontes de radiação. Os sinais da radiação de fundo podem afetar a exatidão, a precisão e os limites de detecção. Por isso é fundamental medir a radiação de fundo do ambiente de onde será realizada a espectrometria. Todos os materiais e amostras utilizados passaram por um processo de contagem no detector HPGe com duração de tempo variadas (Apêndice A) provando não existir elementos contaminantes. Todos os materiais submetidos a espectrometria gama estão representados com seus respectivos valores de contagens em tabelas no Apêndice A do presente trabalho. As energias de interesse no espectro gama, 1099,25 keV e 1297,09 keV, aparecem com contagem de área nula, fornecida pelo software Maestro v7.0, indicando a ausência de contaminantes ou interferentes espectrais nas energias supracitadas. A radiação de fundo foi medida no Laboratório de Medidas Nucleares do IEN, LMN/SEREA.

3.4 Calibração em energia do sistema

A calibração em energia do sistema de espectrometria gama foi realizada utilizando uma fonte de ^{60}Co . As calibrações foram realizadas com o auxílio do software Maestro, responsável pelo controle e armazenamento dos dados adquiridos pelo equipamento DSPEC jr 2.0 do LMN/SEREA. A fonte de ^{60}Co foi certificada pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD-CNEN) e sua escolha se deveu a faixa de energia de interesse entre 1000 e 1350 keV. Os equipamentos e o laboratório de espectrometria gama pode ser observado na figura 15.

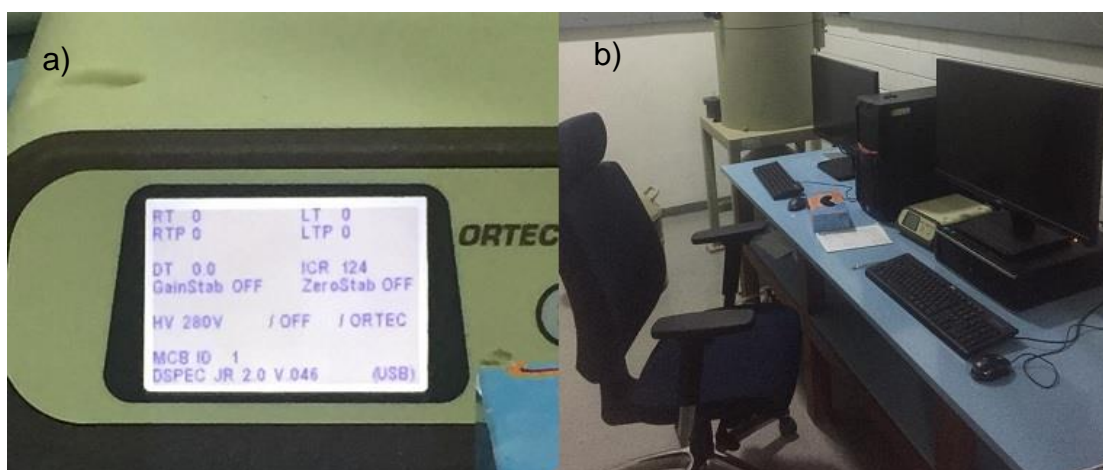


Figura 15: Equipamentos utilizados para a espectrometria gama. a) Equipamento DSPEC Jr 2.0 da ORTEC. b) Visão geral do Laboratório de Medidas Nucleares da SEREA, onde as análises das amostras foram realizadas.

3.5 Ativação no reator Argonauta

Ocorreram duas etapas de ativação. No dia 09/12/2019 com os padrões de CaCO_3 , Fe_2O_3 , Si e a amostra de cimento CP II da marca 1 e no dia 16/03/2020 com o padrão de CaCO_3 e a amostra de cimento CP II da marca 2. As amostras e os padrões foram inseridos no bloco de grafite (figura 16) e inseridas no canal J9 do Reator Argonauta.

No primeiro experimento a amostra e os três padrões foram irradiados durante 4 horas e 20 minutos com o reator em estado crítico por 4 horas a uma potência de 340 W. Esta irradiação foi registrada, no setor do reator, como operação de número 6219 com início às 07:34 h e fim às 11:54 h. O fluxo de nêutrons foi de $10^9 \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. No segundo experimento a amostra e o padrão foram irradiados durante 3 horas e 19 minutos com o reator em estado crítico por 2 horas a uma potência de 340 W, esta irradiação foi registrada, no setor do reator, como operação de número 6222 com início às 09:00 h e fim às 12:19 h. O fluxo de nêutrons foi de $10^9 \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.



Figura 16: Porta amostras posicionado fora e dentro do bloco de grafite que é inserido no canal J9 do reator Argonauta.

3.6 Preparação da calda de cimento Portland V

3.6.1 Materiais utilizados

- 750,5 gramas de Cimento Portland CP V;
- Misturador de argamassa;
- 307,9 g de água para a mistura;
- Recipiente SOLOTEST;
- Balança Marte com precisão de 1 casa decimal;
- Dois pequenos recipientes em acrílico para armazenar as amostras.

3.6.2 Preparação do composto

A preparação da calda de cimento foi feita no Laboratório de Engenharia Civil da UERJ (LEC/UERJ). No total 750,5 g de Cimento Portland V (CP V) foram utilizados para o preparo da calda como pode-se observar na figura 17. Após a pesagem do cimento ele foi misturado com a água para a preparação da calda de cimento e colocado num misturador de argamassas (figura 18), esse processo durou aproximadamente 10 minutos. Logo em seguida a calda de cimento foi retirada e colocada num recipiente da marca SOLOTEST e pesado novamente (figura 19), descontando o peso do recipiente que foi de 881, 8 g. Chegamos a massa total de calda produzida de 767, 8 g. Somando a massa do recipiente e da calda de cimento, foi obtido o valor de 1649,6g para a massa mostrada na figura 19.

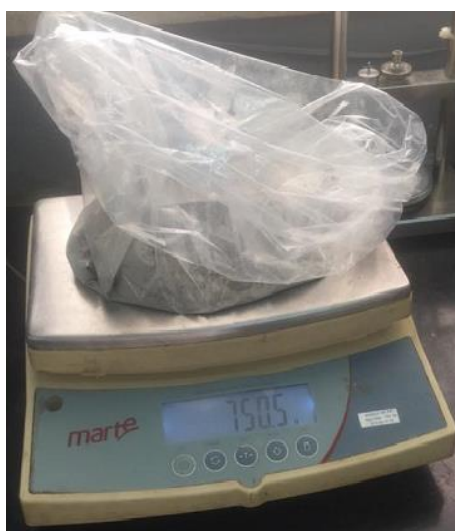


Figura 17: Cimento Portland V utilizado para o preparo da calda.



Figura 18: Misturador de argamassas durante a produção da calda de cimento.



Figura 19: Pesagem da calda de Cimento Portland V com o recipiente.

Após o processo de preparação da calda da cimento, a calda foi colocada cuidadosamente em dois pequenos recipientes de acrílico nomeados de recipientes A e B, como pode ser observado na figura 20. Após guardar as amostras elas foram levadas para o LIETA-UERJ e caracterizadas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X.



Figura 20: Recipientes de acrílico A e B, com as amostras da calda de cimento Portland V.

3.7 Caracterização das amostras por Fluorescência de Raios X

No Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) do Instituto de Física Armado Dias Tavares da UERJ (IFADT-UERJ) foram realizadas pesquisas envolvendo Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X. As duas amostras foram caracterizadas utilizando o equipamento de Microfluorescência de Raios X, Bruker M4 Tornado (figura 21).



Figura 21: Equipamento de microfluorescência de raios X, Bruker M4 Tornado.

3.8 Simulação utilizando o código MCNP6

Na simulação com o código MCNP6 realizada no Laboratório de Medidas Nucleares da Divisão de Radiofármacos (LMN/DIRAD) foi possível analisar-se uma vasta quantidade de elementos, pois não ocorrem as dificuldades experimentais relativas a análise qualitativa e quantitativa de radioisótopos com meia-vida muito curtas. Nesta seção será descrita a geometria simulada utilizando o código MCNP6 e o método utilizado para determinar as quantidades de Al, Ca, Fe e Si no cimento Portland, por meio das reações de interferência do tipo (n, p) . No Reator Argonauta o estudo foi realizado com reações de captura e nêutrons térmicos, na simulação no MCNP foram adotados nêutrons térmicos. Há de se considerar que no Reator também ocorrem reações de interferência. O fluxo de nêutrons rápidos é muito inferior ao fluxo de nêutrons, portanto o estudo se concentrou em reações mais comuns para nêutrons térmicos.

3.8.1 Geometria Simulada e Materiais

Para realizar a simulação neste estudo, foi adotada uma geometria simples para demonstrar a eficácia da técnica. Uma esfera oca com um raio externo de 35 cm e uma espessura de 5 cm foi criada como mostra a figura 22. A esfera foi preenchida com ar (seco e ao nível do mar) e centrado na origem. Uma fonte de nêutrons com 4 MeV de energia foi posicionada no centro da esfera. A composição química do cimento utilizada para a simulação é apresentada na Tabela 4 [19].

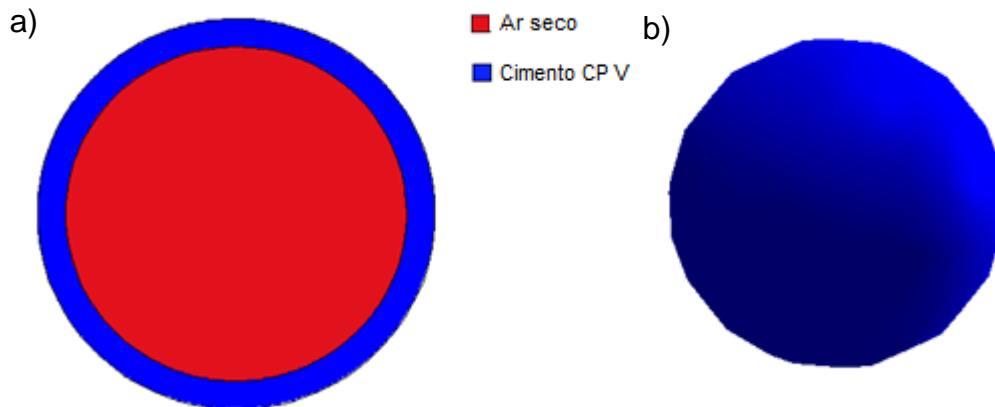


Figura 22: a) Geometria 2D utilizando o software Visual Editor (VISED). b) Representação da esfera 3D, utilizando o software Moritz.

Tabela 4: Composição química do Cimento Portland CP V.

Composto	Cimento (%)
Al_2O_3	3,772
SiO_2	14,317
SO_3	3,923
K_2O	0,626
CaO	72,160
MnO	0,127
Fe_2O_3	4,320
ZnO	0,052
SrO	0,307
TiO_2	0,324

3.8.2 Configuração do código MCNP6 e Reações de Interferência

No código MCNP6 foi utilizada a *tally* F2 para medir o fluxo de raios gama produzidos ao longo da superfície da esfera. A simulação durou 800 minutos e foi realizada utilizando um computador com processador *Intel Core i5-8400* 2,8 GHz com 8

gigabytes de memórias RAM. Nesta simulação em contraponto a ativação instrumental no Reator Argonauta, o objetivo foi o de analisar os percentuais químicos utilizando as reações de interferência (n, p). O arquivo de entrada desenvolvido (*input*) utilizado pode ser visto no Apêndice C. O código registrou os gamas produzidos em períodos distintos de tempo, de acordo com a meia-vida dos radioisótopos que se buscava medir. Na tabela 5 pode ser observado as principais reações de interferência para os principais elementos que constituem o cimento.

Tabela 5: Radioisótopos produzidos nas principais reações de interferência dos elementos mais abundantes no cimento.

Radionuclídeo	Meia-Vida	Energia (eV)	Abundância (%)	Modo de Produção
Mg-27	9,46 minutos	0,843; 1,014	71,4; 28,6	Al-27 (n, p) Mg-27
Al-28	2,24 minutos	1,778	100	Si-28 (n, p) Al-28
K-42	12,36 horas	1,525	18,08	Ca-42 (n, p) K-42
Mn-56	2,58 horas	0,846; 1811 ;2113	98,8; 27,2; 14,3	Fe-56 (n, p) Mn-56

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4.1 Resultados obtidos pela Análise por Ativação Neutrônica realizadas no Reator Argonauta

Da equação 6, foram determinadas as quantidades de Ca e Fe nos padrões de CaCO_3 e Fe_2O_3 . As pesagens realizadas nas figuras 11 e 12. Foram realizadas três medições no Laboratório de Desenvolvimento de Radioisótopos por Ativação Neutrônica do SEREA (LDRAN/SEREA) e destas medidas obteve-se a média aritmética para as amostras das marcas 1 e 2, assim como seus respectivos padrões. As massas atômicas utilizadas no cálculo se encontram na Tabela 6 e as massas dos padrões e dos elementos de estudo (Ca e Fe) são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 6: Massas atômica dos padrões e elementos, utilizados no cálculo.

Elemento/ Substância	Massa Atômica (g)
Ca	40,078
CaCO_3	100,078
Fe	55,85
Fe_2O_3	159,69

Tabela 7: Massa de Ca e Fe calculada nos padrões, considerando os teores de pureza do CaCO_3 e do Fe_2O_3 .

Data da ativação	Padrão	Massa do padrão (g)	Massa do elemento (g)
09/12/2019	CaCO_3	0,7132	0,2819
09/12/2019	Fe_2O_3	1,4211	0,9741
16/03/2020	CaCO_3	2,6264	1,0381

Os radioisótopos de estudo (^{47}Ca e ^{59}Fe) se formam à partir de reações do tipo (n, γ) . Para o ^{47}Ca é formado através do ^{46}Ca que possui abundância isotópica da ordem de 0,004%, sendo o ^{40}Ca o isótopo natural mais abundante do Ca, com uma concentração na natureza de aproximadamente 96,94%. No caso do ^{59}Fe ele se forma à partir do ^{58}Fe com abundância isotópica de 0,282%. Seu isótopo com maior concentração na natureza é ^{56}Fe com concentração aproximada de 91,754%.

4.1.1 Espectro de radiação de fundo (BG)

O espectro de radiação de fundo (*background* ou simplesmente BG) foi obtido no Laboratório de Medidas Nucleares do SEREA (LMN/SEREA), o BG foi analisado utilizando o software Maestro v7.0. O tempo de contagem do BG foi de aproximadamente 11 dias. O espectro do número total de contagens pela energia em keV, obtido para a radiação de fundo pode ser observado na figura 23. É possível observar o pico de 1460 keV relativo a energia do ^{40}K .

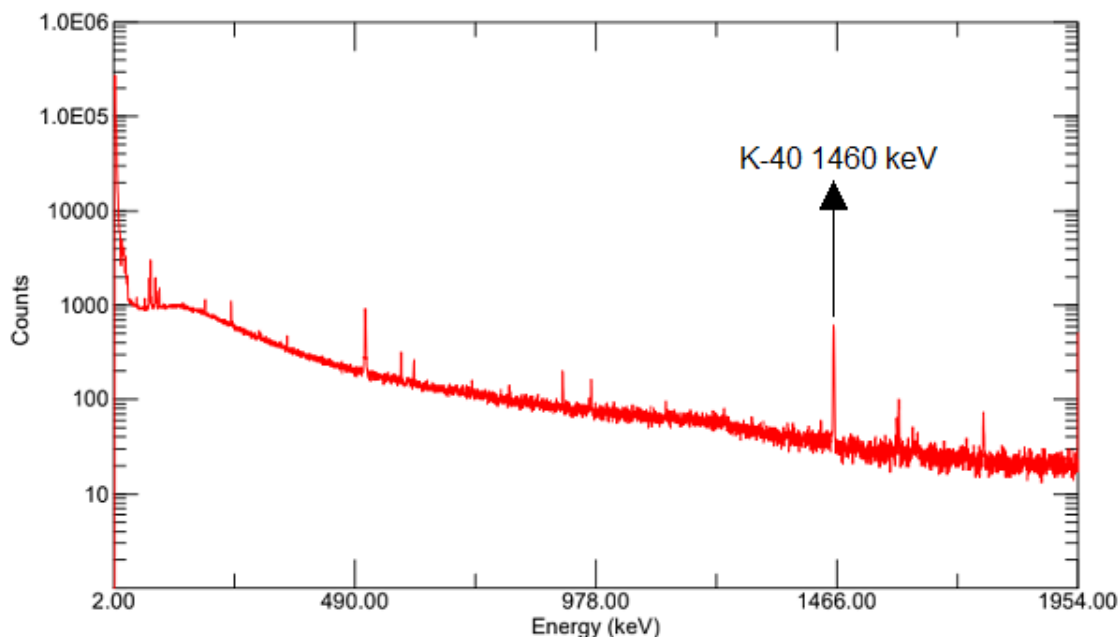


Figura 23: Espectro de gamas da radiação de fundo para o LMN/SEREA.

4.1.2 Estudo da espectrometria gama para os padrões de cálcio e ferro

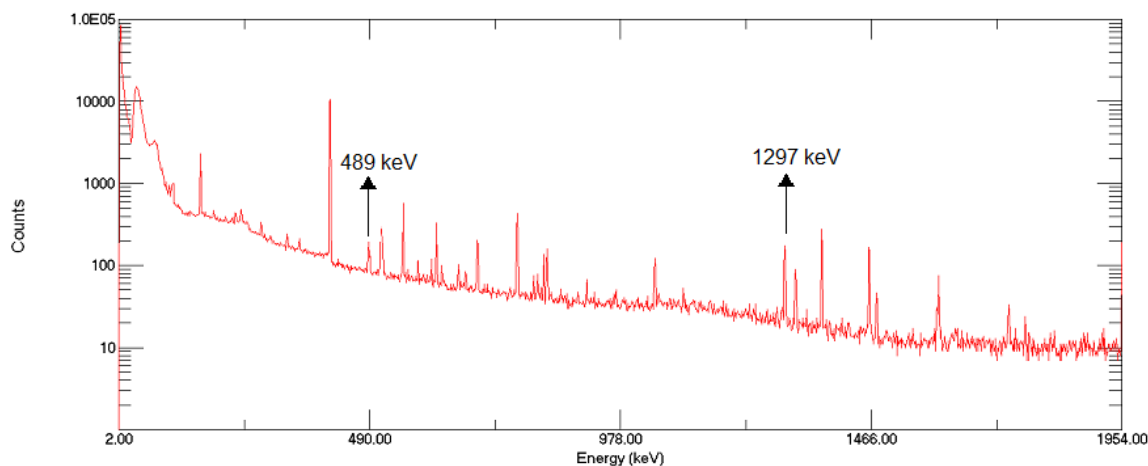
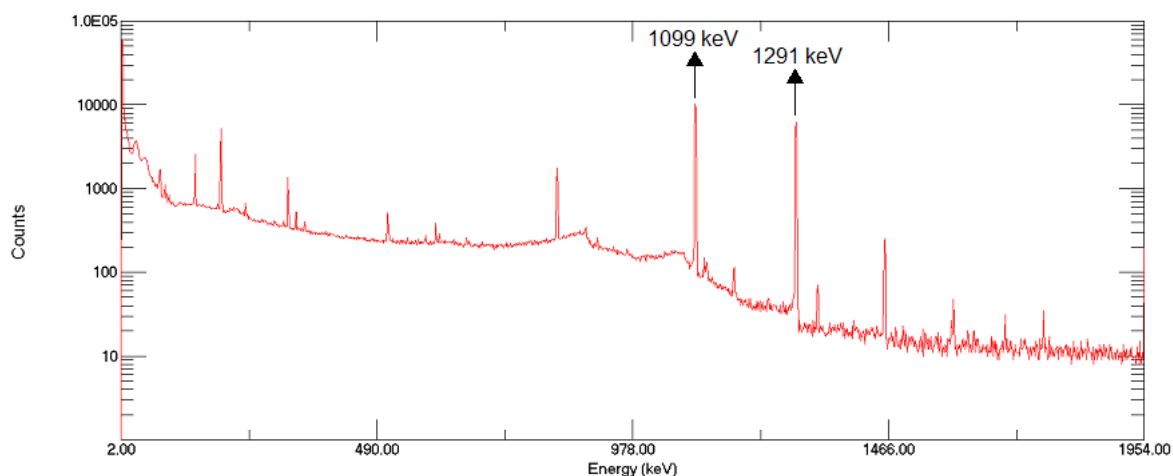
A Análise por Ativação Neutrônica Instrumental foi realizada no LMN/SEREA do IEN. Na análise foi possível identificar e quantificar com sucesso o Ca e Fe. Enquanto que, Al e Si não foram possíveis devido a curta meia-vida de seus radioisótopos, o Si também foi ativado, mas infelizmente não foi possível identificar e quantificar o silício na amostra de cimento. Para o estudo dos espectros de Ca e Fe nos padrões, as energias escolhidas para fazer a análise durante a espectroscopia gama foram os fotopicos com maior probabilidade de emissão dos radioisótopos de ^{47}Ca e ^{59}Fe para reações do tipo (n, γ) , sendo elas 1297 keV e 1099 keV respectivamente. Para saber as quantidades exatas de Ca no padrão de carbonato de cálcio e de Fe no óxido de ferro tipo III, um cálculo foi adotado (equação 6). O objetivo é obter quanto de Ca tem no padrão de CaCO_3 e quanto de Fe tem no padrão de Fe_2O_3 , as massas atômicas dos elementos e padrões podem ser vistas na tabela 5.

Os dados sobre as ativações e os cálculos realizados podem ser analisados no apêndice A. Os resultados obtidos para a contagem dos padrões no software Maestro v7.0 podem ser analisados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados obtidos no software Maestro para os padrões de Ca e Fe.

Marca	Radionuclídeo	Energia	Tempo de Espera	Tempo Vivo de Contagem	Área Líquida
1	^{47}Ca	1297 keV	47,36 horas	71,35 horas	2298 \pm 92
1	^{59}Fe	1099 keV	774,47 horas	95,72 horas	151747 \pm 398
2	^{47}Ca	1297 keV	25 minutos	93,19 horas	5317 \pm 175

Os espectros obtidos para os padrões de Ca e Fe podem ser observados nas figuras 24 e 25, os fotopicos com maior probabilidade de emissão do ^{47}Ca e do ^{59}Fe na marca 1 estão destacados, porém só o fotopico principal foi utilizado nos cálculos, o espectro de gamas para o ^{47}Ca da marca 2 é apresentado na figura 26.

**Figura 24:** Espectro de gamas do padrão de CaCO_3 , comparado com a marca 1.**Figura 25:** Espectro de gamas do padrão de Fe_2O_3 utilizado na comparação com a marca 1 de cimento Portland II.

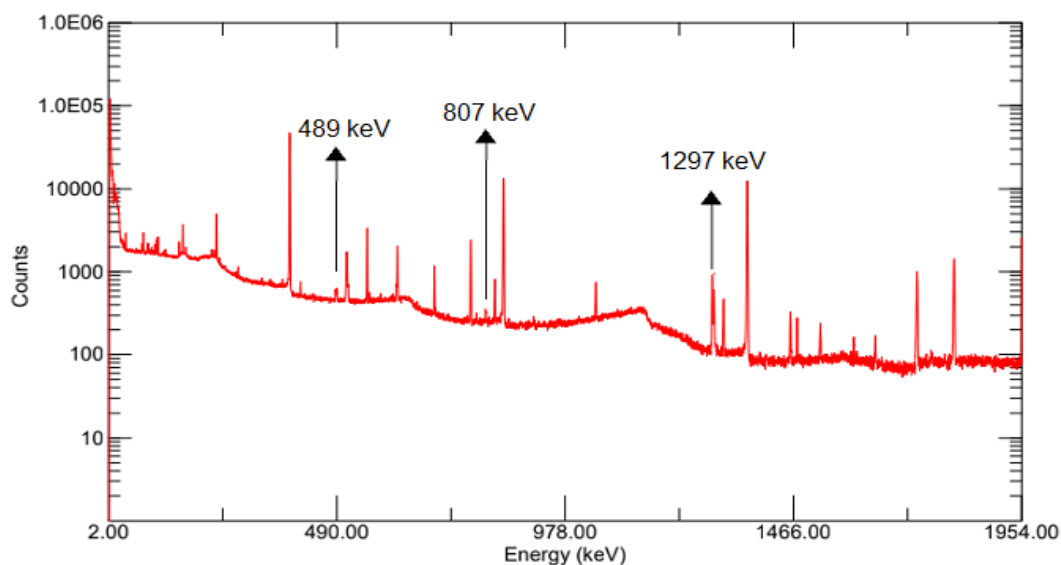


Figura 26: Espectro de gamas do padrão de CaCO_3 utilizado na comparação com a marca 2 de cimento Portland II.

4.1.3 Estudo da espectrometria de raios gama para as amostras de cimento.

Para identificar e quantificar as amostras de cimento, foi realizado procedimento análogo a identificação dos padrões. A partir do valor da área líquida para os fotopicos de energia com maior probabilidade de emissão de gamas. Os resultados obtidos para a contagem dos padrões no software Maestro v7.0 podem ser analisados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados obtidos no software Maestro para o teor de Ca e Fe nas amostras de cimento Portland II para duas marcas diferentes.

Marca	Radionuclídeo	Energia	Tempo de Espera	Tempo Vivo de Contagem	Área Líquida
1	^{47}Ca	1297 keV	95,19 horas	7,21 horas	1953 \pm 367
1	^{59}Fe	1099 keV	678,43 horas	263,51 horas	39420 \pm 392
2	^{47}Ca	1297 keV	25 minutos	245,32 horas	15384 \pm 250

Os espectros obtidos para o Ca e Fe na amostra de cimento da marca 1 podem ser observados nas figuras 27 e 28 e o espectro para a marca 2 na figura 29.

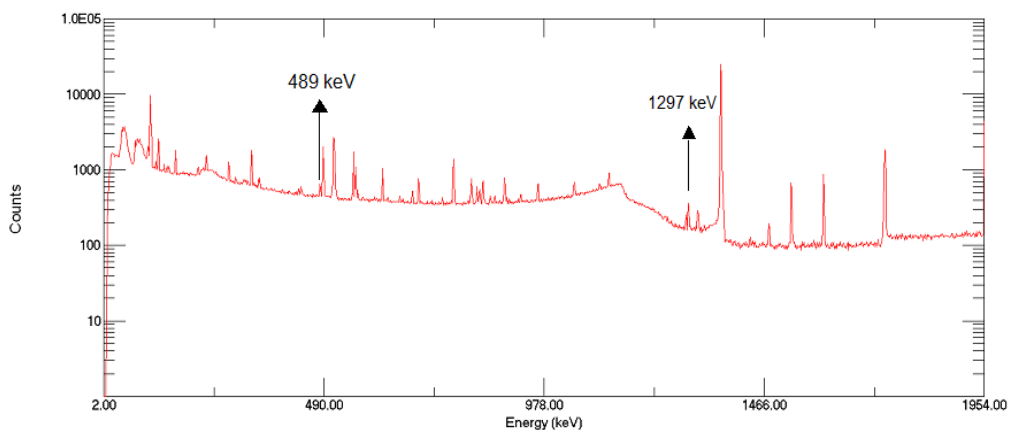


Figura 27: Espectro de gamas do cimento para quantificação de Ca na marca 1 de cimento Portland II.

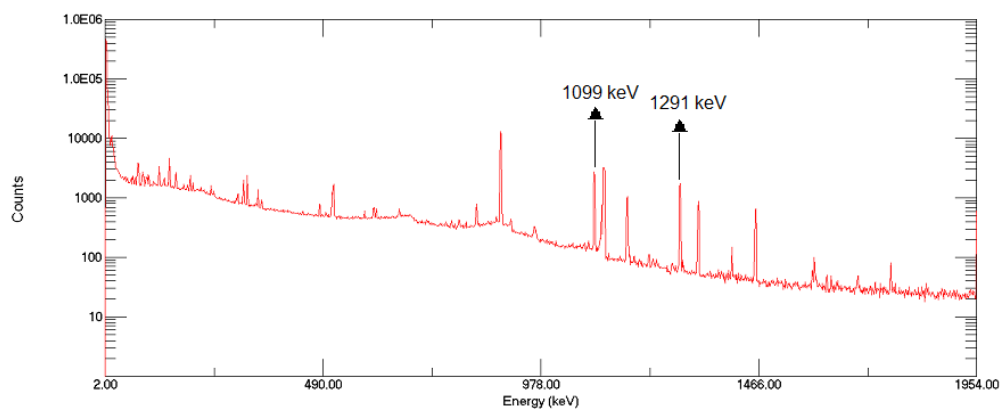


Figura 28: Espectro de gamas do cimento para quantificação de Fe na marca 1 de cimento Portland II.

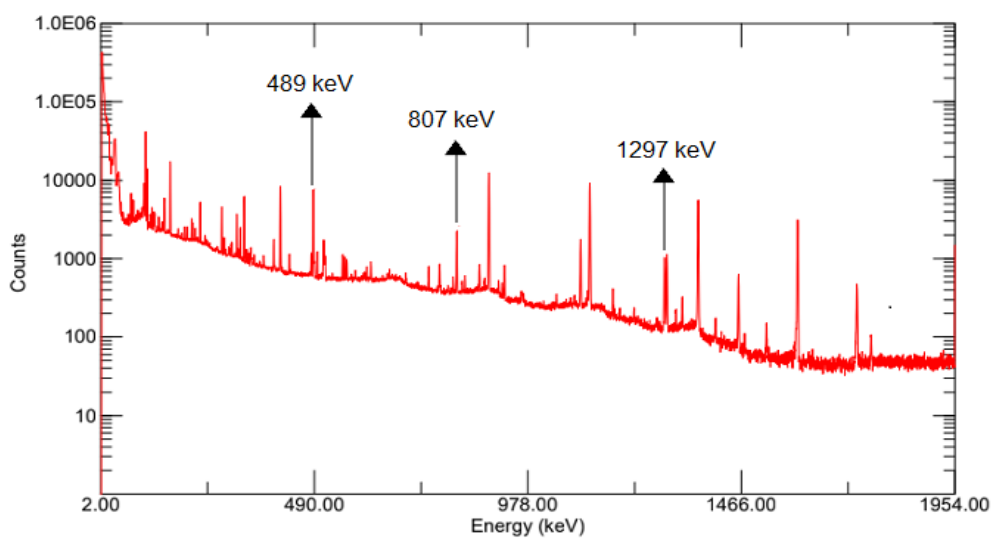


Figura 29: Espectro de gamas do cimento para quantificação de Ca na marca 2 de cimento Portland II.

4.1.4 Concentração de cálcio e ferro nos cimentos do tipo Portland II

Os resultados para a concentração de Ca e Fe nas amostras de cimento Portland II foram calculados utilizando a equação 4 descrita na seção 2.3, para as incertezas associadas foi utilizada a equação 8 também descrita na seção 2.3. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 10. Como foi observado na seção 3.2, os porta amostras com os padrões de Ca e Fe foram redimensionados. Deste modo para fins comparativos de precisão, a equação 7 do tempo de baricentro foi adotada para os resultados obtidos nas marcas 1 e 2 de cimento Portland.

Tabela 10: Resultados das massas de Ca e Fe nos cimentos Portland tipo II obtidas pelo método comparativo, sem a correção para o tempo de baricentro.

Marca	Isótopo	Meia-Vida	Energia (keV)	Massa do Elemento (g)	Massa de Cimento (g)
1	⁴⁷ Ca	4,5 dias	1297	(1,7511 ± 22,2%)	(7,2232 ± 0,0001)
1	⁵⁹ Fe	44,5 dias	1099	(0,0978 ± 1,33%)	(7,2232 ± 0,0001)
2	⁴⁷ Ca	4,5 dias	1297	(2,0875 ± 1,62%)	(5,9864 ± 0,0001)

Os resultados obtidos respondem por uma concentração de 24,56% de cálcio e 1,36% de ferro na amostra 1 de cimento Portland II e de 34,87% de cálcio para a amostra da marca 2 de cimento Portland II. O alto erro percentual para o cálcio presente na marca 1 ocorreu devido a baixa estatística do seu espectro, por isso foi refeito o teste com uma nova marca sob as condições ideais. Na marca 2 os dados estatísticos ficaram muito bons e o erro ficou muito baixo (1,62% Tabela 10). Os resultados corrigidos pelo tempo de baricentro para as marcas 1 e 2 podem ser visualizados na tabela 11.

Tabela 11: Resultados das massas de Ca e Fe nos cimentos Portland tipo II para as marcas 1 e 2, utilizando a correção de baricentro.

Marca	Isótopo	Meia-Vida	Energia (keV)	Massa do Elemento (g)	Massa de Cimento (g)
1	⁴⁷ Ca	4,5 dias	1297	(1,4278 ± 22,2%)	(7,2232 ± 0,0001)
1	⁵⁹ Fe	44,5 dias	1099	(0,1601 ± 1,33%)	(7,2232 ± 0,0001)
2	⁴⁷ Ca	4,5 dias	1297	(3,3821 ± 1,62%)	(5,9864 ± 0,0001)

O resultado corresponde a uma concentração de 19,77% de cálcio e 2,22% de ferro para os cimentos na marca 1. Na marca 2 o valor obtido corresponde a um percentual de 56,50% de cálcio.

4.2 Resultados obtidos para o cimento CP V pela técnica de Fluorescência de Raios X

No laboratório da LIETA-UERJ foi utilizada a técnica de Microfluorescência de Raios-X, com o auxílio do software OMNIAN da empresa Panalytical. Os espectros de energia para a fluorescência de Raios X para as amostras de cimento A e B, podem ser observados nas figuras 30 e 31.

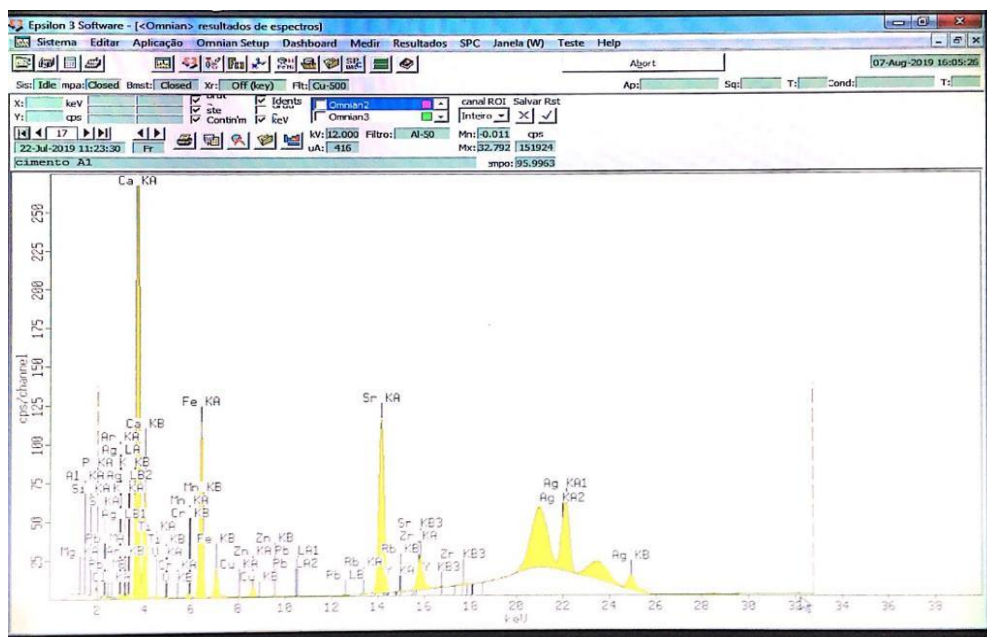


Figura 30: Imagem do espectro de Fluorescência de Raios X para a amostra A do Cimento Portland V.

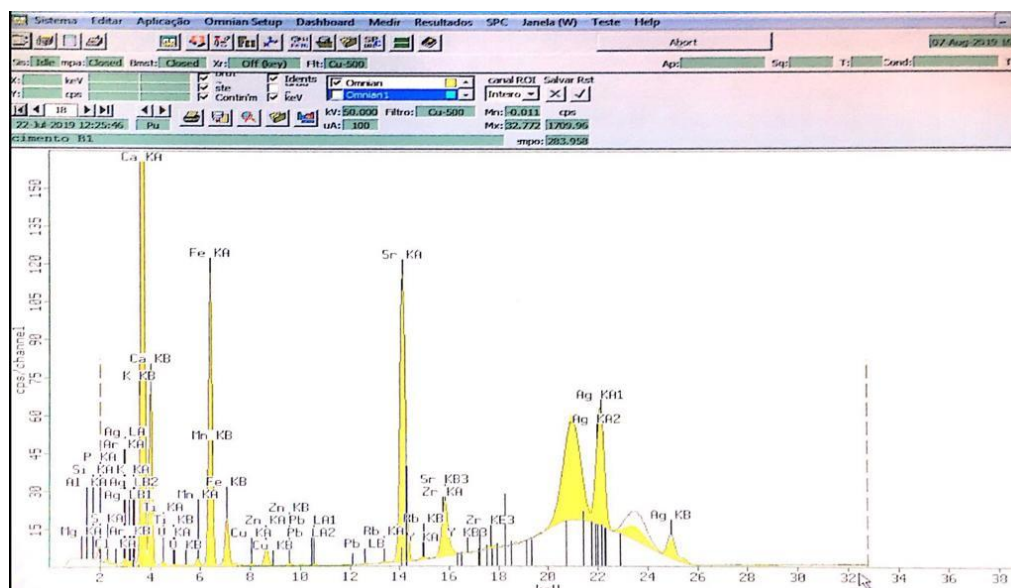


Figura 31: Imagem do espectro de Fluorescência de Raios X para a amostra B do Cimento Portland V.

Foram realizadas no total 4 medidas para cada uma das amostras e o desvio padrão para ambas as amostras devidamente calculado pelo software OMNIAN, podem ser observados nas figuras 32 e 33.

26-Jul-2019 19:25:06 **Results for <Omnian>** Page 1

Nr	Ident	Seq	Time	Pos	Mg		Al		Si		P		S	
					C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit
1	cimento A1	1/1	22-Jul-2019 11:23:30	Lqe	0.020	%	0.761	%	3.671	%	0.092	%	0.811	%
2	cimento A2	1/1	24-Jul-2019 12:18:49	Lqe	0.012	%	0.563	%	3.008	%	0.072	%	0.243	%
3	cimento A3	1/1	24-Jul-2019 13:32:14	Lqe	0.000	%	0.563	%	3.019	%	0.073	%	0.237	%
4	Cimento A4	1/1	24-Jul-2019 14:03:03	Lqe	0.022	%	0.581	%	3.047	%	0.073	%	0.320	%
5	?imento A?	Ave/4	24-Jul-2019 14:03:03	Lqe	0.013	%	0.617	%	3.186	%	0.077	%	0.403	%
6	?imento A?	SDev/4	24-Jul-2019 14:03:03	Lqe	0.0099	%	0.096	%	0.324	%	0.0100	%	0.275	%

Nr	Cl		K		Ca		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Cu	
	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit
1	0.059	%	0.298	%	52.525	%	0.207	%	0.019	%	0.009	%	0.126	%	3.251	%	0.010	%
2	0.048	%	1.052	%	47.840	%	0.195	%	0.018	%	0.005	%	0.117	%	3.010	%	0.010	%
3	0.048	%	1.028	%	47.810	%	0.194	%	0.018	%	0.004	%	0.116	%	3.004	%	0.011	%
4	0.044	%	0.741	%	47.797	%	0.191	%	0.016	%	0.004	%	0.115	%	2.999	%	0.010	%
5	0.050	%	0.780	%	48.993	%	0.197	%	0.018	%	0.006	%	0.119	%	3.066	%	0.010	%
6	0.006	%	0.351	%	2.355	%	0.007	%	0.001	%	0.002	%	0.005	%	0.123	%	0.0003	%

Nr	Zn		Rb		Sr		Y		Zr		Pb		Ni	
	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit
1	0.054	%	0.002	%	0.257	%	0.002	%	0.012	%	0.005	%		
2	0.052	%	0.003	%	0.237	%	0.002	%	0.010	%	0.005	%	0.021	%
3	0.051	%	0.003	%	0.237	%	0.002	%	0.010	%	0.004	%	0.019	%
4	0.052	%	0.002	%	0.237	%	0.002	%	0.010	%	0.004	%		
5	0.052	%	0.002	%	0.242	%	0.002	%	0.010	%	0.004	%	0.020	%
6	0.001	%	0.0004	%	0.0098	%	0.00009	%	0.0007	%	0.0004	%	0.00098	%

Figura 32: Elementos químicos e seus percentuais obtidos na amostra A de cimento Portland V utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X.

26-Jul-2019 19:23:54 **Results for <Omnian>** Page 1

Nr	Ident	Seq	Time	Pos	Mg		Al		Si		P		S	
					C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit
1	cimento B1	1/1	22-Jul-2019 12:25:46	Lqe	0.219	%	0.836	%	3.880	%	0.094	%	0.816	%
2	cimento B2	2/1	24-Jul-2019 18:08:04	Lqe	0.163	%	0.674	%	3.558	%	0.082	%	0.241	%
3	cimento B3	1/1	26-Jul-2019 18:54:42	Lqe	0.137	%	0.651	%	3.415	%	0.080	%	0.212	%
4	cimento B?	Ave/3	26-Jul-2019 18:54:42	Lqe	0.173	%	0.720	%	3.617	%	0.085	%	0.423	%
5	cimento B?	SDev/3	26-Jul-2019 18:54:42	Lqe	0.042	%	0.101	%	0.238	%	0.007	%	0.341	%

Nr	Cl		K		Ca		Ti		V		Mn		Fe		Cu		Zn
	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C
1	0.061	%	0.254	%	52.280	%	0.217	%	0.021	%	0.128	%	3.302	%	0.012	%	0.056
2	0.049	%	1.255	%	51.762	%	0.213	%	0.018	%	0.128	%	3.277	%	0.012	%	0.055
3	0.054	%	2.631	%	51.342	%	0.207	%	0.019	%	0.124	%	3.221	%	0.011	%	0.056
4	0.055	%	1.380	%	51.795	%	0.212	%	0.019	%	0.127	%	3.267	%	0.012	%	0.056
5	0.006	%	1.193	%	0.4697	%	0.005	%	0.001	%	0.002	%	0.041	%	0.0006	%	0.0005

Nr	Zn		Rb		Sr		Y		Zr		Pb		Cr	
	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	C	Unit	
1	%	0.002	%	0.258	%	0.002	%	0.011	%	0.004	%			
2	%	0.003	%	0.259	%	0.002	%	0.011	%	0.004	%	0.004	%	
3	%	0.004	%	0.258	%	0.002	%	0.011	%	0.004	%	0.004	%	
4	%	0.003	%	0.258	%	0.002	%	0.011	%	0.004	%	0.004	%	
5	%	0.001	%	0.0008	%	0.0003	%	0.0001	%	0.0002	%	0.0002	%	

Figura 33: Elementos químicos e seus percentuais obtidos na amostra A de cimento Portland V utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X.

4.3 Resultados para a simulação utilizando o código MCNP6

Todas as simulações foram realizadas no laboratório da DIRAD/IEN. O mais importante no resultado é comparar a energia com a frequência relativa obtida pelo código MCNP6. A resposta do MCNP é normalizada para um único evento, para se chegar ao número de contagens, é necessário considerar a atividade de uma fonte de radiação. O espectro de gamas atrasados gerado pelo código MCNP6 para a simulação com o cimento CP V, seguindo a composição química da tabela 3, seção 3.8, pode ser visto na figura 34. Podemos observar um fotopico maior para o ^{42}Ca , uma vez que o cálcio é o principal elemento do cimento Portland. A fonte de nêutrons simulada foi de 4 meV (seção 3.8). As quantidades de cada elemento são bem conhecidas e as energias para cada elemento estão em concordância. Demonstrando que as reações de interferência também podem ser adotadas para identificar e quantificar elementos. Entretanto, reações de interferência (n, p) possuem uma limitação experimental grande. Quando deseja-se utilizar a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental, num material cuja sua composição é desconhecida, resultados equivocados podem surgir. Uma destas limitações ocorre no Fe, elemento estudado neste trabalho. O resultado deste estudo foi publicado na edição de 2019 da *International Nuclear Atlantic Conference* (INAC) [50]. Da seção 2.6, é possível inferir que quando a amostra é submetida a um fluxo de nêutrons num reator, ocorre contribuição de nêutrons de diversas energias, a reação de interferência $^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$ (tabela 4), pode ser significativa, isso pode prejudicar a determinação do Fe, pois não há como afirmar se a concentração de Fe determinada, deve-se à interferência do Mn ou não.

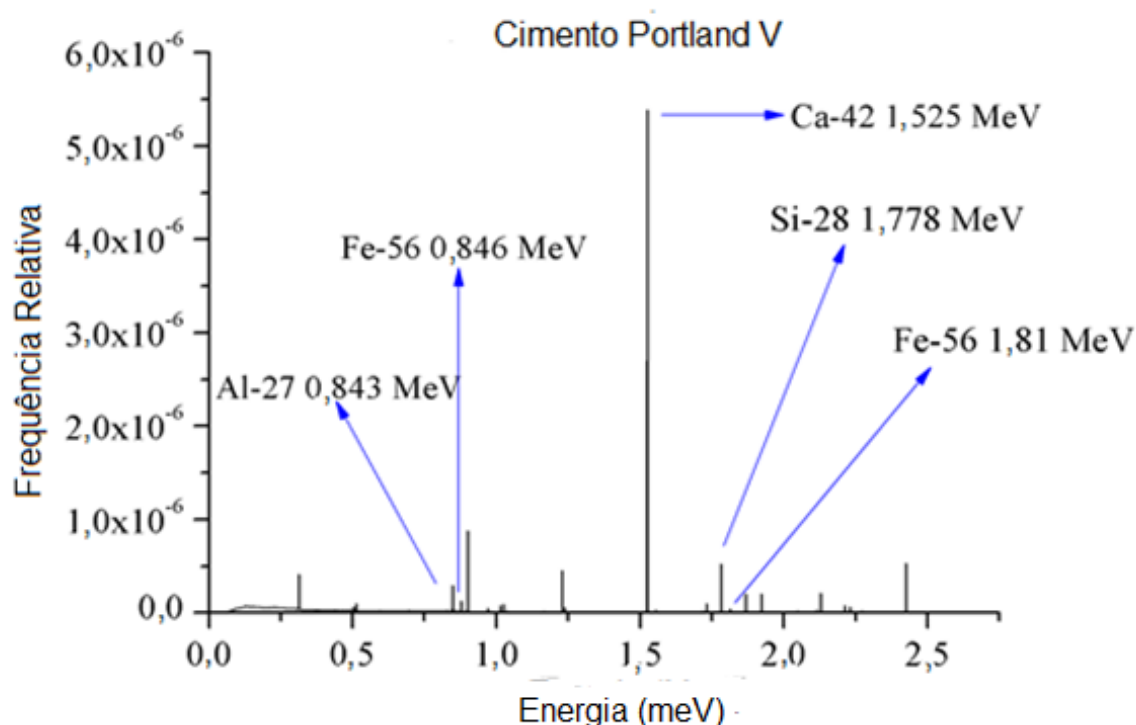


Figura 34: Espectro de raios gama atrasados gerado pelo MCNP6 para o cimento Portland V.

5 CONCLUSÃO

- Conclusão para a AAN

O objetivo primário deste estudo foi identificar e quantificar os principais elementos constituintes do cimento Portland II, através da técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental. Foram realizadas irradiações no Reator Argonauta e a espectrometria de raios gama foi feita por um detector HPGe com 20% de eficiência relativa no LNM/SEREA.

Duas marcas de cimento Portland II comercializadas no país foram estudadas. Foram identificados e quantificados os elementos Ca e Fe. Os resultados obtidos para o Ca foram: 24,56% na marca 1 e 34,87% na marca 2. O resultado da marca 2 está no limite inferior do que se espera de um cimento Portland II comercial e o erro na medição foi de apenas 1,62%. Na marca 1 o resultado de 24,56% é considerado baixo. A baixa estatística prejudicou o resultado, pois o erro na medida da área líquida acabou sendo muito alto. O resultado para o Fe encontrado na marca 1 ficou dentro do esperado com uma quantidade de 1,36%.

Tais resultados consideraram a mesma geometria de contagem, ou seja, a distância do sistema fonte-detector foi de cerca de 15 cm de afastamento e a posição das fontes no suporte é centralizada e axial e inicialmente foram desprezados qualquer tipo de correção temporal. Devido as descritas condições das análises foram necessárias as realizações de correções temporais no tempo de espera, onde a técnica adotada foi a do Tempo de Baricentro, tal emprego se deu por conta dos necessários alongamentos dos tempos de espera e, conseqüentemente, dos respectivos tempos de contagens de cada amostra, para que os picos de energias gama em estudo obtivessem estatísticas e resoluções suficientes para serem analisados.

Os resultados corrigidos para o Ca foram: 19,76% na marca 1 e 56,60% na marca 2. O resultado corrigido para o Fe foi de 2,22%. É possível notar que no emprego das correções do tempo de baricentro para as medições do Ca (marca 2) do Fe, amostras cujas estatísticas e as resoluções dos picos se encontram dentro das características apontadas para a utilização dessa técnica estão dentro de valores coerentes e esperados.

- Conclusão para a Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X foi realizada para complementar o estudo principal. Devido a meia-vida muito curta dos radioisótopos de Al e Si, não foi possível realizar a identificação e quantificação com a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental. Os resultados obtidos para a Fluorescência de Raios X estão de acordo com os estudos já realizados para cimentos do tipo Portland V [19]. Foi possível caracterizar com sucesso todos os 4 elementos Al, Ca, Fe e Si. É possível inferir que a Fluorescência de Raios X é uma técnica analítica que complementa muito bem a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental.

- Conclusão para o Código MCNP6

O espectro obtido para o cimento Portland V simulado através do arquivo de entrada (Apêndice C) está de acordo com o esperado, considerando exclusivamente as reações de interferência (n, p). O resultado demonstra que é possível criar uma simulação no Código MCNP baseada na AAN. Isso cria um horizonte de possibilidades para simulações futuras. Reações de interferência (n, p) tem maior probabilidade de ocorrência que reações do tipo (n, γ) para nêutrons rápidos.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Perspectivas para a AAN

Neste estudo foi avaliado a presença de dois dos principais constituintes do cimento Portland tipo II. Visando a inclusão de outro constituinte importante nas análises futuras, poderiam ser realizadas ativações de curta duração, possibilitando uma baixa ativação e permitindo a imediata espectrometria gama, tornando possível identificar e quantificar radioisótopos com meia-vida mais curta, como o Si. Para trabalhos futuros é importante fazer uma nova calibração desta vez utilizando uma fonte com mais energias, como uma fonte de ^{152}Eu . Outro objetivo é caracterizar a mesma amostra de cimento utilizando Análise por Ativação Neutrônica Instrumental e Fluorescência de Raios X, permitindo uma análise comparativa entre os resultados.

- Perspectivas para o Código MCNP6

Validar experimentalmente os espectros obtidos na simulação com o MCNP6 utilizando a ferramenta *Gaussian Energy Broadening* (GEB) no MCNP 6, essa ferramenta possibilita ajustar a resolução do detector na simulação inserindo um modelo matemático semelhante a resolução obtida experimentalmente por espectrometria gama, considerando a atividade da fonte. É possível realizar simulações com condições semelhantes as do Reator Argonauta, utilizando em conjunto a técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental e a simulação desta técnica com o código MCNP6.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FRANCIS, A. J. *The cement industry 1796 – 1914: a history*. David & Charles, Madison, 1977.
- [2] HUNTZINGER, D.N., EATMON, T.D., *A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies*. *Journal of Cleaner Production*, **17**, 668-675, 2009.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. *Uma breve história do cimento Portland*. São Paulo, 2009.
- [4] KRUGER, P. *Principles of Activation Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [5] IAEA – TECDOC-564 *Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory*. IAEA, Vienna, 1990.
- [6] GREENBERG, R. R.; FLEMING, R. F.; ZEISLER, R. *High sensitivity neutron activation analysis of environmental and biological standard reference materials*. *Environment International*, n. **10**, p. 129-136, 1984.
- [7] EL-ABBADY, W. H, EL-TANAHY, Z. H. EL-HAGG, A. A. *Limitations for qualitative and quantitative neutron activation analysis using reactor neutrons*, *Czechoslovak Journal of Physics*, v, 49, n. 7, p. 1097-1104, 1999.
- [8] LEVI, H. *Semi centennial lecture. Modern trends in activation analysis*, 7th International Conference, Copenhagen; June 23, 1986.
- [9] GUERRA F., M. LEONE, N. ROBOTTI. *The Discovery of Artificial Radioactivity*. *Physics in Perspective* 14: 33-58, 2012.
- [10] ZAIM, N. DOGAN, C. CAMTAKAN, Z. *Neutron Activation Analysis of Soil Samples from Different parts of Edirne in Turkey*, *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 83, No. 2, 2016.
- [11] GRANT, C. N. ANTOINE, J. M. R. *Instrumental neutron activation analysis in forensic Science in Jamaica: The case of the Coral Springs beach theft*. *Forensic Chemistry*, V. 7, p. 88-93, 2018.
- [12] KNOLL, G. F; *Radiation Detection and Measurements*. John Wiley & Sons, 4^a ed, Estados Unidos, 2010.
- [13] KHRBISH, Y.S., ABUGASSA, I.O., BENFAID, N. *et al. Instrumental neutron activation analysis for the elemental analysis of cement*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. **271**, No. 1, p. 63-69, 2007.

- [14] NARLOCH, D.C. *et al.* *Characterization of radionuclides present in Portland cement, gypsum and phosphogypsum mortars*. Radiation Physics and Chemistry, Vol. **155**, p. 315-318, 2019.
- [15] MOREIRA, E. G. *Aplicação da análise de ativação com nêutrons ao estudo da composição química de materiais metálicos*, Dissertação de Mestrado. IPEN. 2002.
- [16] OLIVEIRA, H., FERNANDES, E., FERRAZ, E. *Determination of trace elements in tree rings of Pinus by neutron activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. **217**, n.1, p. 125-129, Lausanne, 1997.
- [17] ALI, I. A. MOHAMED, G. Y. AZZAM, A. SATTAR, A. A. *Determination of concentration of Fe, Mg, and Zn in some ferrite samples using neutron activation analysis and X-ray fluorescence techniques*. Applied Radiation and Isotopes, Vol. **122**, p. 63-67, 2017.
- [18] EFTEKHARI ZADEH, E., FEGHHI, S.A.H., ROSHANI, G.G. *et al.* *Application of artificial neural network in precise prediction of cement elements percentages based on the neutron activation analysis*. The European Physical Journal Plus, Vol. **131**, 167, 2016.
- [19] LUSTOSA, P.R., MAGALHÃES, M.S., “*Influence of Fly Ash on the Compressive Strength and Young’s Modulus of Concrete*,” *3rd International Conference on Bio-Based Building Materials, Belfast, United Kingdom*, 2019.
- [20] BERZAGHI, P., *et al.* *Rapid mineral determination in forages by X-ray fluorescence*, American Dairy Science Association, Vol. **101**, p. 9967-9970, 2018.
- [21] COURLAND, R. *Concrete Planet: The Strange and Fascinating Story of the World’s Most Common Man-Made Material*, Prometheus, New York, 2011.
- [22] SOUZA, V. C. G. *Influência das Características Mineralógicas, Físicas e Químicas dos Clínqueres de Cimento Portland Sobre sua Moabilidade*. 366f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Minas, Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/12152> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil (2007). Acesso em: 16 jan. 2020.
- [23] AMBROZEWICZ, P. H. L. *Materiais de Construção*. Pini, São Paulo, Brasil (2012).
- [24] LEA, F. M., *The Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold Publishers, 3 ed. Londres, 1970.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. *Guia básico de utilização do cimento Portland*. 7 ed. São Paulo, 2002. **28p** (BT- 106).
- [26] SIEGEL, M. *Fundição*. Associação Brasileira de Metais. São Paulo, 1982.
- [27] PIESKE, A., CHAVES, L.M., REIMER, J. F. *Ferros Fundidos Cinzentos de Alta Qualidade*. Sociedade Educacional Tupy. Joinville, 1980.

- [28] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. *Indústria brasileira de cimento: Base para a construção do desenvolvimento / Confederação Nacional da Indústria*. Brasília : CNI, 2012.
- [29] FARENZENA, H. *Fabricação de Cimento Portland*. Ed. Cimentec, Porto Alegre (1995).
- [30] RIBEIRO, C.C., PINTO, J.D.S., STARLING, T. *Material de Construção Civil*. 4. Ed. Ver. Belo Horizonte: UFMG, 2013.
- [31] SMITH, W.F., HASHEMI, J. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.
- [32] O' BRIEN, J. *Nuclear Physics and Reactor Theory*. National Training Center, USA. Fundamentals Handbook. Module 1. 2015.
- [33] DE SOETHE, D., GIJBELS, R., HOSTE, J. *Neutron Activation Analysis*, John Wiley & Sons, New York, Unites States 1972.
- [34] GLASCOCK, M. *An overview of Neutron Activation Analysis*, 2003.
- [35] JOACHAIN, C. J. *Quantum Collision Theory*, North Holland, Amsterdam, 3rd ed, 1983.
- [36] BRANSDEN, B. H., JOACHAIN, C.J. *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London, UK (1983).
- [37] STACEY W. M. *Nuclear Reactor Physics*. 2nd Edition. Georgia Institute of Technology, USA. 2007.
- [38] DA COSTA, L. A., MENEZES, M. A. B. C. *Determinação de manganês em presença de ferro: análise de solo por ativação neutrônica instrumental*. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Vol **36**, Viçosa, 2012.
- [39] NELLIS, D. O. Et Al; *Neutron Scattering and Gamma Ray Production Cross Sections for N, O, Al, Si, Ca and Fe*, Nuclear Chicago Corporation. Final Report, 1972.
- [40] PELOWITZ, D. B. (ed), MCNP-X User's Manual Version 2.5.0, LA-CP-05-0369, Los Alamos National Laboratory, (2005).
- [41] GOORLEY, T. "Features of MCNP6", Annals of Nuclear Energy, 87(2), pp. 772-783 (2016).
- [42] PELOWITZ, D. B., et al., MCNP6 User's Manual Version 1.0, LA-CP-13-00634, Los Alamos National Laboratory, (2013).

- [43] DIAS, B. N., *et al.*, A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Vol **39**, nº 4, e4308, 2017.
- [44] BERTIN, E.P., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum, New York, 1975.
- [45] DELANEY, C.F.G.; FINCH, E.C. *Radiation detectors physical principles and applications*. New York: Oxford Science, 1992
- [46] VENEMA, L., VERBERCK, B., GEORGESCU, I. *et al.* The quasiparticle zoo. *Nature Phys* **12**, 1085–1089, 2016.
- [47] CARDOSO, L. X; *Análise de radionuclídeos naturais e artificiais do solo e de produtos alimentícios do Estado de Sergipe, principalmente da região do platô de Neópolis (SE)*. Tese de Doutorado – Programa de pós-graduação em Física, UFS, 2012.
- [48] TAUHATA, L., SALATI, I., DI PRINZIO., R; *Fundamentos de Radioproteção e Dosimetria*. Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD/CNEN, 9ª Edição, 2014.
- [49] AAECRE. AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY COMMISSION RESEARCH ESTABLISHMENT. *A Guide and Instruction for Determining g-Ray Emission Rates With Germanium Detector Systems*. Debertain. Braunschweig, 1980.
- [50] ALBUQUERQUE, B.F., SALGADO, C.M., CHAFFIN, R., SANCHEZ, J., FREITAS, W. *Application of MCNP6 Code to Detect Cement and Concrete Elements Based on the Neutron Activation Analysis Technique*. International Nuclear Atlantic Conference. Santos, 2019;

APÊNDIE A**INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR****REATOR ARGONAUTA****Ficha de Controle 1**

Amostra: Porta amostra 1. Si com 99% de pureza.

Massa do porta amostras redimensionado: 0,9744 g

Massa da ficha de alumínio: 0,2136 g

Massa do silício: 1,6254 g

Massa do conjunto: 2,5998 g

Data contagem da amostra: 13/12/2019 às 11:06:18

Operador: Rogério Chaffin Nunes

Detector: HPGe

Fonte utilizada para calibração: ^{60}Co (IRD 43,9 KBq 23/06/2016)

Cálculo para massa de silício no padrão: Não houve a necessidade já que se tratava de silício puro com 99% de pureza.

INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
REATOR ARGONAUTA
Ficha de Controle 2

Amostra: Porta amostra 2. CaCO₃ com 98,7% de pureza.

Massa do porta amostras redimensionado: 0,9894 g

Massa da ficha de alumínio: 0,2136 g

Massa de CaCO₃: 0,7132 g

Data contagem da amostra: 13/12/2019 às 11:06:18

Tempo de contagem da amostra: ~ 71,35 horas

Operador: Rogério Chaffin Nunes

Nuclídeo	Energia (KeV)	Área Líquida	Erro (%)
Ca-47	1297,09	2298	4,0

Detector: HPGe

Fonte utilizada para calibração: ⁶⁰Co (IRD 43,9 KBq 23/06/2016)

Cálculo para massa de cálcio no padrão:

Peso atômico do cálcio: 40,078 g

Peso atômico do CaCO₃: 100,078 g

$$\frac{40,078 \text{ g}}{Ca} = \frac{100,078 \text{ g}}{0,7132 \text{ g}}$$

$$\text{massa de } Ca = 0,2819 * (98,7\%) = 0,2762 \text{ g}$$

INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
REATOR ARGONAUTA
Ficha de Controle 3

Amostra: Porta amostra 3. Fe₂O₃ com 98,0% de pureza.

Massa do porta amostras redimensionado: 1,0569 g

Massa da ficha de alumínio: 0,2136 g

Massa de Fe₂O₃: 1,4211 g

Massa do conjunto: 2,6915 g

Data contagem da amostra: 06/01/2020 às 18:20:41

Tempo de contagem da amostra: ~ 263,5 horas

Operador: Rogério Chaffin Nunes

Nuclídeo	Energia (KeV)	Área Líquida	Erro (%)
Fe-59	1099,25	151747	0,3

Detector: HPGe

Fonte utilizada para calibração: ⁶⁰Co (IRD 43,9 KBq 23/06/2016)

Cálculo para massa de ferro no padrão:

Peso atômico do ferro: 55,845 g, como temos Fe₂ 55,845 x 2 = 111,69 g

Peso atômico do Fe₂O₃: 159,69 g

$$\frac{111,69 \text{ g}}{\text{Fe}} = \frac{159,69 \text{ g}}{1,4211 \text{ g}}$$

$$\text{massa de Fe} = 0,9939 \text{ g} * (98\%) = 0,9741 \text{ g}$$

INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
REATOR ARGONAUTA
Ficha de Controle 4

Amostra: Porta amostras preenchido com cimento Portland tipo II.

Massa do porta amostras: 3,8467 g

Massa de cimento: 7,2232 g

Massa do conjunto: 11,0699 g

Data contagem da amostra: 10/01/2020 às 18:23:05

Tempo de contagem da amostra: ~ 263,5 horas

Operador: Rogério Chaffin Nunes

Nuclídeo	Energia (keV)	Área Líquida	Erro (%)
Fe-59	1099,25	39420	1,0

Detector: HPGe

Fonte utilizada para calibração: ^{60}Co (IRD 43,9 KBq 23/06/2016)

INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
REATOR ARGONAUTA
Ficha de Controle 5

Amostra: Porta amostra 2. CaCO₃ com 98,7% de pureza.

Massa do porta amostras: 3,5756 g

Massa de CaCO₃: 2,6264 g

Data contagem da amostra: 16/03/2020 às 12:44:04

Tempo de contagem da amostra: ~ 93,61 horas

Operador: Rogério Chaffin Nunes

Nuclídeo	Energia (KeV)	Área Líquida	Erro (%)
Ca-47	1297,09	5317	3,2

Detector: HPGe

Fonte utilizada para calibração: ⁶⁰Co (IRD 43,9 KBq 23/06/2016)

Cálculo para massa de cálcio no padrão:

Peso atômico do cálcio: 40,078 g

Peso atômico do CaCO₃: 100,078 g

$$\frac{40,078 \text{ g}}{Ca} = \frac{100,078 \text{ g}}{2,6264 \text{ g}}$$

$$\text{massa de } Ca = 1,0517 * (98,7\%) = 1,0381$$

INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
REATOR ARGONAUTA
Ficha de Controle 6

Amostra: Porta amostras preenchido com cimento Portland tipo II.

Massa do porta amostras: 3,6237 g

Massa de cimento: 5,9864 g

Massa do conjunto: 9,6101 g

Data contagem da amostra: 20/03/2020 às 10:23:5

Tempo de contagem da amostra: ~ 245,3 horas

Operador: Rogério Chaffin Nunes

Nuclídeo	Energia (keV)	Área Líquida	Erro (%)
Ca-47	1297,09	15384	1,6

Detector: HPGe

Fonte utilizada para calibração: ^{60}Co (IRD 43,9 KBq 23/06/2016)

APÊNDICE B**REATOR ARGONAUTA****Planilha de controle da análise por ativação neutrônica****Data: 09/12/2019**

Amostra 1: Si m = 1,6524 g; Posição: A, colimador de grafite.

Amostra 2: CaCO₃ m = 0,6611 g; Posição: A, colimador de grafite.Amostra 3: Fe₂O₃ m = 1,4245 g; Posição: A, colimador de grafite.

Amostra 4: Cimento Portland tipo II m = 7,2232 g; Posição: B, colimador de grafite.

Potência Utilizada: 340W**Canal: J9****Operação: 6219**

Hora	Condição
07:34	Subcrítico
07:39	Subcrítico
07:45	Supercrítico
07:53	Crítico
09:30	Crítico
11:02	Crítico
11:54	Desligado

Amostra	Início da Criticalidade	Desligamento	Duração (minutos)	Data	Operador
1	07:53	11:54	241	09/12/2019	Flávio/ André
2	07:53	11:54	241	09/12/2019	Flávio/ André
3	07:53	11:54	241	09/12/2019	Flávio/ André
4	07:53	11:54	241	09/12/2019	Flávio/ André

APÊNDICE C

Arquivo de entrada (*input*) para a simulação das reações nucleares e construção do espectro.

C Cartão de Células

```
1 11 -0.001225 -21   imp:n=1 imp:p=1 $ar
2 12 -2.3   -22 21 imp:n=1 imp:p=1 $esfera de cimento
3 0 22           imp:n=0 imp:p=0 $fora do universo
```

C Cartão de Superfície

21 so 30

22 so 35

C

mode p n \$fótons e nêutrons

act nonfiss=p DN=BOTH DG=LINES dnbias=5 dgbias=10

sdef pos 0 0 0 erg=4 par=1

PHYS:N 100 0 0 J J J 0 -1 J J J 0 0

PHYS:P 100 0 0 1 0 J 1

C Cartão de Materiais

C

C Ar

m11 7014.70c -0.755330

8016.70c -0.244670

C Cimento

m12 20042.70c -0.515715

16032.70c -0.015709

26056.70c -0.034824

13027.70c -0.019959

14028.70c -0.067338

38087.70c -0.002599

25055.70c -0.009914

8016.70c -0.333942

C

Cartão de Tally

f2:p 22

e2 0.01 1000i 4

f4:n 2

e4 0.01 1000i 4

T2 1.0000E+8 6.1684E+9 5.6400E+10 1.4400E+12 4.3200E+12

T4 1.0000E+8 6.1684E+9 5.6400E+10 1.4400E+12 4.3200E+12

C TEMPO

CTME 800