



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS RADIOANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO
DE ISÓTOPOS DE URÂNIO, NETÚNIO, PLUTÔNIO, AMERÍCIO E CÚRIO
EM REJEITOS RADIOATIVOS**

BIANCA GERALDO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientador (a):

Dr. Júlio Takehiro Marumo

SÃO PAULO

2012



**AUTARQUIA ASSOCIADA À
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS RADIOANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO
DE ISÓTOPOS DE URÂNIO, NETÚNIO, PLUTÔNIO, AMERÍCIO E CÚRIO
EM REJEITOS RADIOATIVOS**

BIANCA GERALDO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientador (a):

Dr. Júlio Takehiro Marumo

SÃO PAULO

2012

Aos meus pais, Claudemir e Elizabeti

AGRADECIMENTOS

À Deus pela realização deste trabalho, pois sem o seu consentimento este não teria sido realizado;

Ao Dr. Júlio Takehiro Marumo, meu orientador, pela constante dedicação, confiança, paciência e pelo apoio e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho;

À Maria Helena Tirollo Taddei, a quem eu admiro pelo seu conhecimento, portadora de uma grande capacidade de ensinar, sua postura ética, transparência, honestidade e simplicidade. Pelas discussões e conselhos sempre pertinentes e importantes no desenvolvimento deste trabalho. Por abrir as portas do seu laboratório para a execução da parte experimental. A ela agradeço por ter-me aceito e mostrado um novo caminho, acreditando sempre que pudesse trilhá-lo com sucesso;

Aos meus pais, por acreditarem sempre em mim, pelo incentivo constante, compreensão e por estarem sempre presentes em todos os momentos da minha vida;

Aos meus irmãos Paloma e Guilherme, pela amizade, confiança, amor e incentivo;

A minha tia Rosana que é o meu maior exemplo e orgulho, pessoa na qual eu me inspiro quando penso em ser alguém, amiga, conselheira, está sempre ao meu lado em todos os momentos, me mostrando o melhor caminho;

Aos membros da banca examinadora: Dra. Sandra Regina Damatto Moreira, Dr. Nivaldo Carlos da Silva, Dra. Leila Soares Marques, Dr. José Cláudio Dellamano e Dr. Roberto Vicente;

Aos amigos e colegas da Gerência de Rejeitos Radioativos pelo auxílio, apoio e incentivo: Ieda, Hissae, Vera, Eliana, Rosana, Solange e Sílvia, Marcos, Rafael, Robson, Ademar, Hélcio, Juscelino, Hélio, Barbosa, Valmir e em especial o Leandro pela ajuda, amizade e incansáveis discussões sobre o trabalho;

Aos amigos e colegas do Laboratório de Poços de Caldas pelo auxílio, apoio e incentivo: Sandra, Maria José, Rita, Fabiana, Maria, Quinelato, Marcos, Adir, Manézinho, Edvaldo, Dinarte, Marcelo, Wilson Custódio, Marco Antônio,

Fernando, Gustavo e em especial à Mychelle pela ajuda, amizade e dedicação no decorrer deste trabalho;

Rodrigo Bonifácio e Goro Hiromoto pela ajuda na análise estatística dos dados, sugestões e correções;

Aos amigos Daiane, Patrícia Martinez, Patrícia Pigari, Edna, Fernanda, Tania Borba, Maria Eugênia, Priscila, Ana Paula, Eduardo, Josenilson, Heverton pela disposição em ajudar sempre, amizade e pela agradável companhia nas horas de descontração;

Aos motoristas do Laboratório de Poços de Caldas pelas inúmeras caronas: Celso, Jorge e Alcir;

A todas as pessoas que me receberam em suas casas quando eu precisava ir pra São Paulo e não tinha onde dormir;

À USP, IPEN, Gerência de Rejeitos Radioativos e Lapoc pela oportunidade de realização deste curso;

A Fundação Pátria e o IPEN pela bolsa de estudos concedida;

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

*“A vida é uma peça de teatro que não
permite ensaios. Por isso, cante, chore,
dance, ria e viva intensamente, antes que
a cortina se feche e a peça termine sem
aplausos.”*

(O Teatro Mágico)

“Eu sinto que sei que sou um tanto bem maior”

(O Teatro Mágico)

UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS RADIOANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS DE URÂNIO, NETÚNIO, PLUTÔNIO, AMERÍCIO E CÚRIO EM REJEITOS RADIOATIVOS

Bianca Geraldo

RESUMO

O carvão ativado é um tipo comum de rejeito radioativo que contém elevada concentração de produtos de ativação e fissão. O gerenciamento deste rejeito inclui a sua caracterização, visando à determinação e quantificação dos radionuclídeos específicos, incluindo aqueles conhecidos como Radionuclídeos de Difícil Medição (RDM). A análise dos RDM's geralmente envolve análises radioquímicas complexas para purificação e separação dos radionuclídeos, as quais são caras e demandam muito tempo. O objetivo deste trabalho foi definir uma metodologia de análise sequencial de isótopos de urânio, netúnio, plutônio, amerício e cúrio, presentes em um tipo de rejeito radioativo, avaliando-se rendimento químico, tempo de análise, quantidade de rejeito secundário gerado e custo. Foram comparadas e validadas três metodologias que empregam a troca iônica (TI + EC), extração cromatográfica (EC) e extração com polímeros (ECP). O rejeito estudado foi o carvão ativado, proveniente do sistema de purificação de água do circuito primário de refrigeração do reator IEA-R1. As amostras de carvão foram dissolvidas por digestão ácida, seguida de purificação e separação dos isótopos com resinas de troca iônica, extração cromatográfica e extração com polímeros. Os isótopos foram analisados em um espectrômetro alfa, equipado com detectores de barreira de superfície. O rendimento químico de todos os elementos foi satisfatório para os métodos TI + EC e EC. Para o método ECP, apenas o rendimento químico do U foi comparável aos outros métodos. As análises estatísticas dos resultados bem como a análise de custo e volume de rejeito secundário gerado demonstraram que o método EC é o mais adequado para a identificação e quantificação dos isótopos estudados em carvão ativado.

USE OF RADIOANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF URANIUM, NEPTUNIUM, PLUTONIUM, AMERICIUM AND CURIUM ISOTOPES IN WASTE RADIOACTIVE

Bianca Geraldo

ABSTRACT

Activated charcoal is a common type of radioactive waste that contains high concentrations of fission and activation products. The management of this waste includes its characterization aiming the determination and quantification of the specific radionuclides including those known as Difficult-to-Measure Radionuclides (RDM). The analysis of the RDM's generally involves complex radiochemical analysis for purification and separation of the radionuclides, which are expensive and time-consuming. The objective of this work was to define a methodology for sequential analysis of the isotopes of uranium, neptunium, plutonium, americium and curium present in a type of radioactive waste, evaluating chemical yield, analysis of time spent, amount of secondary waste generated and cost. Three methodologies were compared and validated that employ ion exchange (TI + EC), extraction chromatography (EC) and extraction with polymers (ECP). The waste chosen was the activated charcoal from the purification system of primary circuit water cooling the reactor IEA-R1. The charcoal samples were dissolved by acid digestion followed by purification and separation of isotopes with ion exchange resins, extraction and chromatographic extraction polymers. Isotopes were analyzed on an alpha spectrometer, equipped with surface barrier detectors. The chemical yields were satisfactory for the methods TI + EC and EC. ECP method was comparable with those methods only for uranium. Statistical analysis as well the analysis of time spent, amount of secondary waste generated and cost revealed that EC method is the most effective for identifying and quantifying U, Np, Pu, Am and Cm present in charcoal.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVO.....	15
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1 Rejeito Radioativo.....	16
3.2 Classificação dos Rejeitos radioativos.....	17
3.3 Gerência de Rejeitos Radioativos.....	18
3.4 Caracterização.....	20
3.5 Origem e Caracterização do Rejeito.....	22
3.6 Reator de Pesquisa IEA-R1.....	22
3.7 Carvão Ativado.....	25
3.8 Elementos Estudados.....	26
3.8.1 Urânio.....	26
3.8.2 Netúnio.....	27
3.8.3 Plutônio.....	28
3.8.4 Amerício e Cúrio.....	30
3.8.5 Isótopos Analisados.....	31
3.8.6 Métodos de Separação.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Coleta das Amostras de Carvão.....	37
4.2 Equipamentos, Materiais, Reagentes e Soluções.....	39
4.2.1 Equipamentos e Materiais.....	39
4.2.2 Reagentes e Soluções.....	39
4.3 Preparação e Dissolução das Amostras.....	40
4.4 Preparação das Colunas.....	41
4.5 Separação Radioquímica.....	42
4.5.1 Determinação dos Isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm – TI + EC.....	42
4.5.2 Determinação dos Isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm – EC.....	47
4.5.3 Determinação dos Isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm – ECP.....	51
4.6 Eletrodeposição do U, Np, Pu e Am-Cm.....	53

4.6.1	TI + EC e EC.....	53
4.6.2	ECP.....	53
4.7	Quantificação dos Radionuclídeos.....	53
4.7.1	Calibração do Equipamento – Eficiência de Contagem.....	54
4.8	Material de Referência	56
4.9	Traçador Radioativo.....	56
4.10	Análise Estatística dos dados.....	57
4.10.1	Teste <i>t</i> pareado.....	57
4.10.2	p valor.....	57
4.10.3	Regressão Linear.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
6	CONCLUSÕES.....	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE TABELAS

Página

3.1	Propriedades nucleares dos elementos: ^{232}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{237}Np , ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{243}Cm , ^{244}Cm	31
5.1	Concentrações de atividade do isótopo ^{234}U	61
5.2	Concentrações de atividade do isótopo ^{235}U	61
5.3	Concentrações de atividade do isótopo ^{238}U	61
5.4	Concentrações de atividade do isótopo ^{237}Np	62
5.5	Concentrações de atividade do isótopo ^{238}Pu	62
5.6	Concentrações de atividade dos isótopos $^{239+240}\text{Pu}$	62
5.7	Concentrações de atividade do isótopo ^{241}Am	63
5.8	Concentrações de atividade dos isótopos $^{243+244}\text{Cm}$	63
5.9	Rendimentos químicos: U, Np, Pu, Am e Cm nas amostras de carvão para os três métodos.....	64
5.10	p-valores para os isótopos de U obtidos a partir da aplicação do Teste t – <i>Student</i> , nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados....	67
5.11	p-valores para o isótopo ^{237}Np obtidos a partir da aplicação do Teste t – <i>Student</i> , nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados.....	67
5.12	p-valores para os isótopos de Pu obtidos a partir da aplicação do Teste t – <i>Student</i> , nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados.....	68
5.13	p-valores para os isótopos de Cm e ^{241}Am obtidos a partir da aplicação do Teste t – <i>Student</i> , nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados.....	68
5.14	Resultados das análises de ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ e ^{241}Am pelos métodos TI+EC e EC e os valores de referência (IAEA-368).....	71
5.15	Resultados da análise de ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ e ^{241}Am pelo método ECP e os valores de referência (IAEA-135).....	71
5.16	Rendimentos químicos das análises com os materiais de referência.....	72
5.17	Custo por análise referente a cada método.....	73
5.18	Parâmetros utilizados na definição do método radioanalítico.....	74

LISTA DE FIGURAS

	Página
3.1 Etapas da Gerência de Rejeitos Radioativos.....	19
3.2 Sistema de tratamento da água da piscina do reator.....	23
3.3 Piscina do Reator - IEA-R1.....	24
3.4 Fragmentos de carvão, anéis pentagonais, heptagonais e hexagonais.....	26
4.1 Amostrador.....	38
4.2 Etapas da amostragem do carvão: a) Inserindo o amostrador no tambor; b) transferindo a amostra para o recipiente.....	38
4.3 Fluxograma de separação dos isótopos de U, Pu, Am e Cm - TI+EC.....	45
4.4 Fluxograma de separação dos isótopos de Np, Pu, Am e Cm - TI+EC.....	46
4.5 Fluxograma de separação dos isótopos de U, Pu, Am e Cm - EC.....	49
4.6 Fluxograma de separação dos isótopos de Np, Pu, Am e Cm - EC.....	50
4.7 Fluxograma de separação dos isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm - ECP.....	52
4.8 Espectrômetro Alfa.....	54
4.9 Espectros alfa do método ECP, com um tempo de contagem de 200040,0 s para os isótopos de: a) Am e Cm, b) Np, c) Pu e d) U.....	65
5.1 Regressão linear entre os métodos EC e TI+EC.....	70
5.2 Regressão linear entre os métodos ECP e EC.....	70
5.3 Regressão linear entre os métodos ECP e TI+EC.....	70

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da tecnologia nuclear levou a uma diversidade muito grande de aplicações que vão desde a utilização da fissão nuclear para a geração de eletricidade até o uso de radioisótopos na agricultura, pesquisa, medicina e indústria. O custo para a sociedade advindo da utilização dessa tecnologia é a geração de rejeitos radioativos, que, da mesma forma que os resíduos convencionais, devem ser tratados adequadamente para garantir a segurança do homem e do meio ambiente (Hiromoto *et al.*, 1999).

A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) define rejeito radioativo como “material que contém ou que está contaminado com radionuclídeos em concentrações ou níveis de atividade maiores que os limites de isenção estabelecidos pela autoridade competente” (IAEA, 1988). No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) define o rejeito radioativo como: “qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados na Norma CNEN – *Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas*, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista”. Esta Norma estabelece ainda os critérios de classificação dos rejeitos que são baseados no estado físico, na natureza da radiação, na concentração e na taxa de exposição (CNEN-NE-6.05, 1985).

Por esses critérios os rejeitos são subdivididos considerando-se os níveis de radiação, sendo, deste modo, classificados como rejeitos de nível baixo, médio ou alto. Os rejeitos de baixa atividade podem ser manuseados sem a necessidade de blindagem para radiação; os de média atividade necessitam de blindagens para serem manuseados e para os de alta atividade é necessário além da blindagem, o resfriamento constante para a remoção do calor que é gerado pela radiação continuamente (Hiromoto *et al.*, 1999).

A gerência responsável dos rejeitos exige a implementação de medidas que garantam esta proteção, uma vez que rejeitos gerenciados inadequadamente podem resultar em efeitos adversos inaceitáveis. Dentre estas atividades, caracterização primária é uma que merece destaque, pois define o destino final do rejeito radioativo, ou seja, é ela que indica se o rejeito radioativo pode ser liberado para o meio ambiente ou deve ser confinado e de que forma estes procedimentos devem ser conduzidos (Hiromoto *et al.*, 1999).

No Campus da Universidade de São Paulo (USP), localiza-se o reator nuclear IEA-R1, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Trata-se de um reator de pesquisas que, assim como um reator de potência, também gera diversos tipos de rejeitos, que necessitam de caracterização e tratamento. Dentre eles, devemos destacar dois tipos especiais, provenientes do sistema de purificação da água de refrigeração do circuito primário, as resinas de troca iônica e o carvão ativado. Esses materiais tornam-se radioativos, pois removem elementos radioativos dissolvidos na água quando o reator está em operação. O controle dessa água é feito por meio de medidas da condutividade que, quando estão fora do limite estabelecido, indicam a necessidade de regeneração dos leitos de resina e carvão. Quando essa regeneração não é mais possível é realizada, então, a substituição desses leitos, e a resina e o carvão ativado tornam-se, rejeitos radioativos (IPEN, 2002).

Em rejeitos gerados em um reator nuclear, os radionuclídeos que são encontrados com mais frequência são os produtos de fissão como ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , os produtos de ativação como ^3H , ^{14}C , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{94}Nb , os transurânicos ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm e os isótopos de U e Pu. Uma vez que vários desses radionuclídeos, que são considerados críticos, não emitem radiação gama mensurável no seu processo de decaimento e, conseqüentemente são de difícil medição, as suas concentrações podem ser medidas somente por determinações radioquímicas (US NRC, 1982; Kekki e Tiitta, 2000).

As técnicas radioquímicas aplicadas atualmente são sofisticadas e de difícil implantação em base rotineira. Historicamente, técnicas como precipitação, troca iônica ou extração com solventes têm sido usadas para a separação e quantificação de diversos elementos, mas estes métodos são complexos, demandam muito tempo e geram grandes quantidades de rejeitos químicos. A técnica de precipitação, por exemplo, não é seletiva para determinados analitos

se comparada com troca iônica ou extração por solventes, além de demandar um trabalho intenso no processo. A técnica de troca iônica possui maior seletividade e é menos laboriosa, mas requer grandes volumes de ácidos e de resinas nos processos de eluição e regeneração das mesmas. Extração por solventes é o mais seletivo, porém envolve um trabalho intenso e gera grandes volumes de rejeitos secundários (US NRC, 1982; Kekki e Tiitta, 2000). Visando agilizar os processos de separação e diminuir a geração de rejeitos durante o processo, muitos trabalhos foram publicados (Samuelson, 1963; Korkisch, 1969; Dorfner, 1972; Korkisch, 1989; La Rosa *et al.*, 1992) e na década de 1990 (Horwitz *et al.*, 1993) desenvolvidos processos de separação utilizando diversos agentes extratores orgânicos, que mais tarde foram disponibilizados comercialmente pela *Eichrom Technologies*, na forma de resinas. Estas resinas possuem agentes extratores orgânicos impregnados, os quais são específicos para a separação de um radionuclídeo ou de um conjunto de radionuclídeos que são muito seletivas e eficientes (Korkisch, 1969). É comum a aplicação dessas técnicas de forma isolada ou combinada, o que depende obviamente dos radionuclídeos presentes no rejeito.

Neste trabalho, foi selecionado para estudo o carvão ativado proveniente do reator IEA-R1, devido a uma grande quantidade deste material que se encontra armazenado no depósito de rejeitos do IPEN e que necessita de caracterização radioisotópica. Estabelecer uma metodologia de análise radioquímica para este tipo de rejeito é uma tarefa difícil, não somente pela aplicação das técnicas de separação, mas também pela quantidade de radionuclídeos que devem ser analisados.

Além disso, não há na literatura muitos relatos de trabalhos de caracterização de carvão ativado proveniente de reatores nucleares. Os trabalhos disponíveis abordam somente a caracterização de matrizes como resíduo do tanque de armazenamento, água proveniente da produção do combustível nuclear, resina de troca iônica, concentrados do evaporador, filtro, resíduo de metal proveniente do reator, lodo radioativo, entre outros.

Desta forma, foram selecionados para estudo os elementos U, Np, Pu, Am e Cm, pois, além do carvão, estão presentes em outros fluxos de rejeitos e também, são radionuclídeos de meia vida longa com alta toxicidade que apresentam um risco de longo prazo para os seres humanos, se não forem

gerenciados e eliminados de forma segura. Nos Estados Unidos, a preocupação com esses elementos fez com que fosse criada uma classe especial chamada de rejeitos transurânicos (sigla em inglês “*TRUW*”) e são gerenciados de forma distinta dos rejeitos de níveis baixo e médio de atividade (Yang *et al.*, 1994).

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi definir uma metodologia de análise sequencial de isótopos de U, Np, Pu, Am e Cm, presentes em um tipo de rejeito radioativo, avaliando-se rendimento químico, tempo de análise, quantidade de rejeito radioativo gerado e custo. Com esse intuito, foram comparadas e validadas três metodologias que empregaram a troca iônica, extração cromatográfica e extração com polímeros. O rejeito estudado foi o carvão ativado, proveniente do sistema de purificação de água do circuito primário de refrigeração do reator IEA-R1.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Rejeito Radioativo

São materiais resultantes das atividades nucleares e que são contaminados com radionuclídeos naturais ou artificiais. Todas as atividades que envolvem o uso de materiais radioativos geram em alguma etapa do processo resíduos, denominados rejeitos radioativos.

O termo “limite de isenção”, aplicado aos rejeitos, pode ser compreendido como sendo o nível de atividade abaixo do qual a autoridade considera que os riscos correspondentes são insignificantes e não requerem controle (Hiromoto *et al.*, 1999).

Os produtos de fissão e outros materiais radioativos são resultados inevitáveis da fissão, assim como as cinzas e os dióxidos de carbono e de enxofre são inevitáveis na queima do carvão.

As radiações em altas doses são prejudiciais ao corpo humano, porém os rejeitos radioativos se tratados adequadamente, podem ser contidos e armazenados sem causar danos à saúde humana ou ao meio ambiente. Em grande parte destes rejeitos, os radionuclídeos presentes permanecem ativos por até milhões de anos e precisam, por isso de cuidados especiais.

Durante o funcionamento de um reator nuclear são criados isótopos radioativos que possuem alto grau de periculosidade – como césio, estrôncio, iodo, criptônio e plutônio. O plutônio é particularmente perigoso visto que pode ser usado em armas nucleares. Para esta finalidade o plutônio precisa ser separado do combustível nuclear irradiado por meio de um tratamento químico conhecido como reprocessamento (Das *et al.*, 2002).

O reprocessamento tem por finalidade a separação do ^{235}U , ^{238}U e ^{239}Pu dos produtos de fissão presentes no elemento combustível queimado, para reutilizá-los na fabricação de novos elementos combustíveis. O processo mais utilizado é o PUREX (*Plutonium Uranium Recovery by Extraction*), que consiste

na eliminação do elemento combustível, dissolução do mesmo em ácido nítrico, separação química do urânio e plutônio por extração com solvente utilizando-se tributílfosfato (TBP), purificação do urânio, recuperação do plutônio e dos reagentes utilizados no processo. Durante o reprocessamento são gerados rejeitos sólidos, líquidos e gasosos (CNEN-NE-6.05, 1985; IAEA, 1987; IAEA, 1992; CNEA, 1994; IAEA, 1995; Hiromoto *et al.*, 1999).

3.2 Classificação dos Rejeitos Radioativos

De acordo com Hiromoto *et al.* (1999) os rejeitos radioativos são classificados por diversos critérios: requisitos de segurança para seu manuseio; estágio de desenvolvimento da indústria nuclear em um país; regulamentos e normas de transporte; características físico-químicas; e também podem ser classificado de acordo com a concentração de material radioativo presente nos rejeitos. Para esta última classificação, os rejeitos podem estar distribuídos segundo três categorias diferentes: nível alto, nível intermediário ou médio e nível baixo, embora os valores numéricos que diferenciam estes termos sejam distintos em diversos países, seguem os mesmo conceitos.

- O rejeito de nível alto consiste principalmente de combustível irradiado proveniente dos núcleos de reatores e de líquidos de alta atividade produzidos durante o reprocessamento. A remoção de plutônio pelo reprocessamento resulta em um grande volume de rejeito líquido radioativo. Parte desse rejeito de reprocessamento, armazenado em grandes tanques, é misturado com material vitrificado quente. Estes rejeitos requerem blindagem e também resfriamento, uma vez que são geradores de calor. Além disso, é cerca de mil vezes mais radioativo que o de nível intermediário.
- O rejeito de nível intermediário consiste principalmente de “latas” metálicas de combustível que originalmente continham urânio combustível para usinas nucleares, peças de metal do reator e rejeitos químicos. Têm de ser blindadas para proteger os operários e outras pessoas contra a exposição durante o transporte e a destinação final, porém não são geradores de calor. O rejeito de nível intermediário, de maneira geral, é mil vezes mais radioativo que o de nível baixo.

- O rejeito de nível baixo pode ser definido como aquele que não requer blindagem durante o manuseio e transporte. Esse rejeito consiste principalmente de itens como roupas de proteção e equipamentos de laboratório que possam ter entrado em contato com material radioativo.

Os rejeitos radioativos podem ser classificados de acordo com a sua origem, sendo divididos em três grupos:

- i. Rejeitos Institucionais – são aqueles gerados na produção e aplicação de radioisótopos na indústria, clínicas médicas, hospitais, centros de pesquisa, agricultura, entre outros;
- ii. Rejeitos do Ciclo do Combustível – são gerados durante as etapas do ciclo de fabricação e utilização do combustível nuclear, desde a mineração até o reprocessamento, ciclo fechado, ou armazenamento do elemento combustível queimado, ciclo aberto;
- iii. Rejeitos do Descomissionamento – são os elementos combustíveis e rejeitos já existentes na instalação, rejeitos líquidos de descontaminação e principalmente, peças, partes de equipamentos, estruturas metálicas, alvenaria e material estrutural.

O Descomissionamento é o processo de desinstalação, desativação ou encerramento de atividades poluidoras ou que atuem no processamento, armazenamento e circulação de substâncias nocivas à saúde pública ou ao meio ambiente. Estas práticas variam de um simples fechamento de uma instalação até a descontaminação, desmontagem de equipamentos, desmantelamento de componentes, remoção de edificações, pavimentos e solos. Em vista disso, as características dos rejeitos radioativos gerados variam muito.

3.3 Gerência de Rejeitos Radioativos

O conjunto de atividades relativas ao rejeito seja administrativo ou operacional, que compreende as etapas de coleta, segregação, caracterização primária, pré-tratamento, tratamento, acondicionamento, armazenagem temporária, transporte e deposição final, é denominado Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR). Cabe à gerência zelar por esses rejeitos enquanto constituírem fonte potencial de perigo.

Não existe um modelo padrão de gerência, pois depende de fatores sociais, políticos, tecnológicos e também da diversidade e da quantidade gerada

(Amphlett, 1961; IAEA, 1983a; IAEA, 1983b; IAEA, 1984; IAEA, 1992; Hiromoto *et al.*, 1999).

Estas etapas estão diretamente inter-relacionadas: assim como as características de um repositório para a deposição final podem determinar os processos mais adequados para o seu tratamento ou imobilização, a imobilização pode determinar o tratamento adequado do rejeito.

A FIG. 3.1 ilustra as etapas envolvidas no sistema operacional da Gerência de Rejeitos Radioativos (Hiromoto *et al.*, 1999).

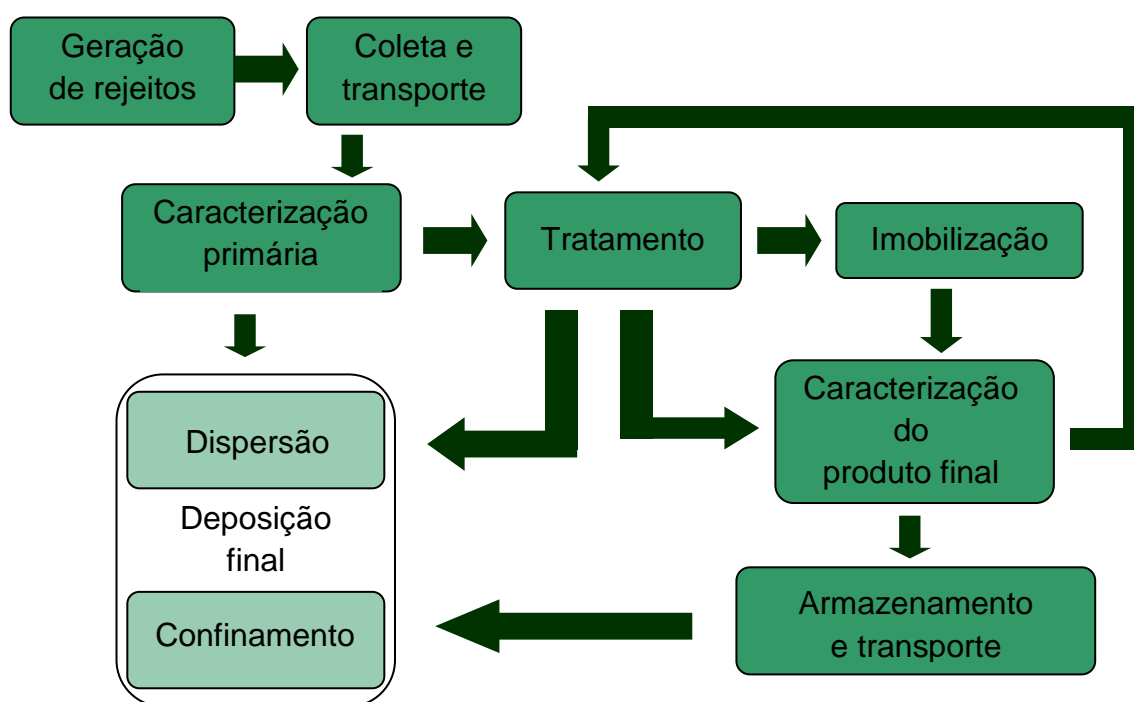


FIGURA 3.1 - Etapas da Gerência de Rejeitos Radioativos. Fonte Hiromoto, 1999

A gerência de rejeitos radioativos tem como objetivo reduzir os custos e reduzir as doses operacionais durante o manuseio destes rejeitos;

- i. Coleta e transporte: esta etapa envolve o acondicionamento dos rejeitos já segregados em embalagens apropriadas, sua identificação e transporte para a unidade de tratamento;
- ii. Caracterização primária: baseia-se, geralmente, na determinação das propriedades físicas, químicas e radiológicas dos rejeitos;
- iii. Tratamento: consiste de um conjunto de ações que visam à redução de volume e o condicionamento físico e químico do rejeito;

- iv. Imobilização: fixação dos radionuclídeos presentes em uma matriz sólida monolítica, a fim de se criar uma barreira contra a liberação dos mesmos para o meio-ambiente;
- v. Caracterização do produto final: depois de tratados e imobilizados, os rejeitos radioativos são manuseados durante o armazenamento, transporte e disposição final, estas etapas podem ser conduzidas de diferentes formas, no entanto elas estão relacionadas com as características do produto final, que por sua vez, deve atender aos critérios de aceitação, a fim de garantir o desempenho e a segurança nas etapas subseqüentes, principalmente na disposição final;
- vi. Armazenamento: é a estocagem não definitiva dos rejeitos radioativos, já tratados e imobilizados, em local apropriado;
- vii. Disposição final: é a liberação dos rejeitos para o meio ambiente de forma controlada, não recuperável e definitiva, de modo que o detrimento para o homem e seu meio-ambiente seja minimizado. Há duas formas de realizar a disposição dos rejeitos controlando a dispersão dos radionuclídeos na biosfera: eliminação e confinamento.

Cabe à gerência zelar por esses rejeitos enquanto constituírem fonte potencial de perigo (IPEN, 2002; Hiromoto *et al.*, 1999).

3.4 Caracterização

Um dos principais desafios técnicos da indústria nuclear é a caracterização dos rejeitos radioativos. Dentre eles, o carvão ativado, proveniente de reatores nucleares, é um dos resíduos nucleares mais problemáticos já que são encontrados em grandes quantidades e contém atividades elevadas de produtos de ativação e fissão (Tavcar, 2007).

Chamamos de caracterização radioisotópica o levantamento das informações necessárias para certificação dos dados fornecidos pelo gerador nos documentos de identificação, qualificação e quantificação das propriedades significativas para a seleção de processos de tratamento e permite uma segregação mais efetiva. Esse levantamento inclui a determinação das propriedades físicas, químicas, biológicas e radiológicas dos rejeitos (Hiromoto *et al.*, 1999).

Caracterizar rejeitos não é uma tarefa fácil, pois há muitos radionuclídeos que não emitem radiação gama mensurável no seu processo de decaimento e, conseqüentemente são de difícil medição, pois suas concentrações podem ser medidas somente por determinações radioquímicas (US NRC, 1982; Kekki e Tiitta, 2000).

Técnicas radioquímicas como precipitação, troca iônica ou extração com solventes, têm sido utilizadas para a separação e quantificação de diversos radionuclídeos, porém estes métodos são complexos, demandam muito tempo e geram grandes quantidades de rejeitos químicos (US NRC, 1982; Kekki e Tiitta, 2000).

Análises radioquímicas consistem de cinco etapas principais: 1) pré-tratamento da amostra; 2) dissolução; 3) separação do analito da matriz; 4) transformação da fração separada numa fonte adequada para medida; 5) determinação da atividade da amostra. No processo de separação, é importante levar em consideração que elementos com elevado estado de valência têm grande habilidade em formar complexos aniônicos. Resinas aniônicas são bastante seletivas e adequadas para a separação desses elementos, elas removem ânions fortes e fracos, tais como cloretos, sulfatos, nitratos, bicarbonatos e silicatos. Resinas de troca iônica são produtos sintéticos constituídas, na sua maioria, de copolímeros de estireno, com divinil benzeno (D.V.B), na forma de partículas esféricas de diâmetro 300 a 1.180 μm .

Atualmente, há resinas cromatográficas disponíveis comercialmente que facilitam e reduzem o tempo dessas determinações, pois possibilitam a separação e a análise sequencial de diversos elementos químicos. Desta forma, padronizar e implantar uma metodologia de análise sequencial para caracterizar o carvão ativado com essas resinas aumentaria a eficiência das determinações, além de gerar pequena quantidade de rejeito radioativo, diferentemente das técnicas tradicionais. Assim, apesar de ser uma técnica relativamente nova, o emprego dessas resinas cromatográficas já faz parte da rotina de muitos laboratórios do mundo (Horwitz *et al.*, 1993; Horwitz *et al.*, 1995), que buscavam unir a alta seletividade da extração por solventes com a facilidade do método por troca iônica. No Brasil, poucos laboratórios, dentre eles, o Laboratório de Poços de Caldas em Minas Gerais (LAPOC-CNEN) adotaram essas resinas em suas análises de amostras ambientais e biológicas (Taddei, 2009).

3.5 Origem e Características do Rejeito

Como mencionado anteriormente, foram selecionados para estudo alguns radionuclídeos transurânicos presentes nas amostras de rejeitos de carvão ativado retirados do reator IEA-R1.

3.6 Reator de Pesquisa - IEA-R1

O reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN é do tipo piscina, moderado e refrigerado a água leve (como blindagem, moderador e fluido refrigerante) e que utiliza elementos de berílio e de grafite como refletores. O sistema de tratamento da água da piscina do reator é dividido em dois circuitos, um não radioativo e outro radioativo, composto por filtros, trocadores iônicos e carvão ativado.

O circuito não-radioativo é responsável pelo abastecimento da piscina quando o nível estiver abaixo do limite. Recebe água proveniente da rede de abastecimento da Cidade Universitária, sendo constituído por:

- Um filtro tipo “Cuno”, para retenção das partículas sólidas em suspensão com dimensões maiores que 25 μ ;
- Um tanque “amolecedor”, composto por trocadores iônicos para retenção de Ca^{+2} e Mg^{+2} ;
- Um filtro de carvão ativado para retenção de gases dissolvidos na água;
- Dois trocadores iônicos de leito misto de resinas catiônicas e aniônicas, sendo um, de reserva, para ser usado quando o outro necessitar de regeneração.

O circuito radioativo é responsável pelo re-tratamento contínuo da água da piscina. É constituído por duas unidades, com capacidade, cada uma, de retratar 75 L.min⁻¹. O circuito mantém o grau de impurezas da água em torno de 2 ppm de substâncias solúveis. A FIG. 3.2 mostra um fluxograma do sistema de tratamento e re-tratamento da água da piscina.

A atividade da água após sua passagem pelo núcleo do reator é resultante da ativação da própria água e de gases nela dissolvidos; da ativação de impurezas dissolvidas na água, provenientes da rede de abastecimento ou da corrosão de materiais estruturais; de reações nucleares de recuo nos materiais que se encontram no núcleo do reator e que são submetidos a um fluxo de nêutrons rápidos; do desprendimento de radionuclídeos formados nos materiais constituintes do núcleo; e de produtos de fissão provenientes dos elementos combustíveis por meio de difusão.

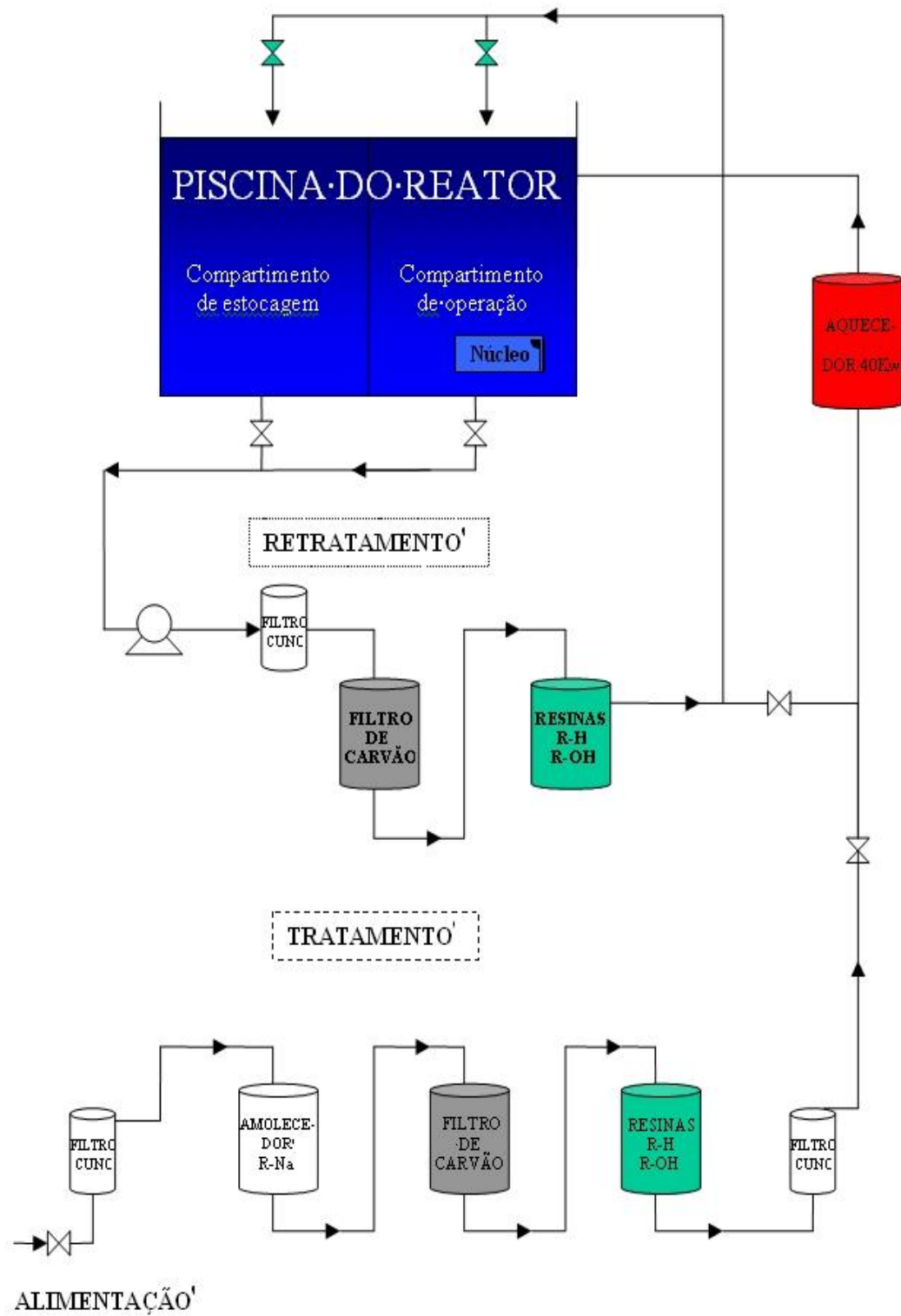


FIGURA 3.2 - Sistema de tratamento da água da piscina do reator. Fonte Isiki, 2003

Quando a condutividade da água de tratamento e/ou re-tratamento do circuito de refrigeração do reator estiver fora do limite estabelecido, é feita a regeneração ou, quando isto não for mais possível, a substituição dos leitos.

Desde o início da operação do IEA-R1, o sistema de tratamento de água do Reator periodicamente gera resíduos radioativos constituídos de resinas de troca iônica e carvão ativado, os quais foram substituídos apenas duas vezes: uma em 1993 e a outra em 2003. Uma possível explicação para o longo período de uso do primeiro lote é a operação do reator na maior parte em 2 MW, em turnos diários de 8 horas, quatro dias por semana, com cerca de duas campanhas de regeneração por ano. As taxas de dose de contato são da ordem de dezenas de milisieverts por hora e o volume total é de cerca de 2 m³. Estes resíduos foram recolhidos em 21 tambores de 200 L e armazenados na Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR), as resinas e o carvão ativado são regeneráveis e possuem vida útil longa. Na GRR, esses rejeitos continuam nos tambores e deverão passar por um processo de caracterização e de solidificação, antes de serem encaminhados para o depósito intermediário (US NRC, 1982; Kekki e Tiitta, 2000; IPEN, 2002; Silva *et al.*, 2009; Taddei *et al.*, 2011; IPEN, 2012). A FIG. 3.3 ilustra a Piscina do Reator - IEA-R1.



FIGURA 3.3 - Piscina do Reator - IEA-R1. Fonte IPEN, 2012

3.7 Carvão Ativado

Segundo (Isiki *apud* Shreve e Brink, 1980, p. 106-121) o carvão ativo ou ativado é um material muito empregado na purificação de soluções, como xarope de cana, beterraba, milho e na remoção de sabores e odores da água, óleos, gorduras, bebidas alcoólicas, produtos farmacêuticos e químicos, devido as suas prioridades filtrantes e adsorventes. Além disso, também é usado em máscaras protetoras, condicionadores de ar e como removedor de odores de ambientes, devido às propriedades de adsorção vapor.

Tem sido utilizado desde o século XV e desde então, passou por algumas modificações quanto ao modo de obtenção e emprego. Sua primeira aplicação foi na remoção de material corante de soluções, nesta época o carvão era obtido pela decomposição da madeira queimada, porém foi na Primeira Guerra Mundial que adquiriu proeminência como adsorvedor nas máscaras contra gases.

Atualmente, o carvão ativado pode ser obtido na forma de pó granulado e na forma extrudada, que é mais eficiente para gases, pois permite um escoamento mais uniforme.

Uma característica muito importante que limita a adsorção do carvão ativado é que ele possui área superficial muito grande e elevado número de poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas e a área superficial limita a quantidade de material que pode ser adsorvido.

Sua obtenção se dá através do coque de petróleo, serragem, linhito, piche, madeira, carvão vegetal, cascas de cocos e caroços de frutas. Cada matéria-prima e, também, o método de ativação definirão as propriedades do produto final. Quando é usado na forma de pó, a matéria-prima deve possuir uma estrutura fraca para permitir sua pulverização, como o linhito e a serragem. Quando é usado na forma de grânulos, opta-se por caroços de frutas ou cascas de cocos.

O processo de modificação física que aumenta a superfície das partículas por meio da remoção de hidrocarbonetos é chamado de ativação. Como resultado, muitos elétrons nas superfícies ficam disponíveis para ligação com outros átomos. Os métodos de ativação do carvão mais empregados são: tratamento com gases oxidantes ou carbonização na presença de agentes

químicos. No primeiro, emprega-se o ar, vapor d'água ou dióxido de carbono e no segundo, emprega-se cloreto de zinco, ácido fosfórico ou hidróxido de potássio.

Sua estrutura atômica precisa, contudo, não é conhecida. A sugestão mais recente é que o carvão ativado tem uma estrutura relacionada com a dos fulerenos, em outras palavras, que consiste em fragmentos curvos que contêm pentágonos e outros anéis não hexagonais, além de hexágonos, como ilustrado na FIG. 3.4. Tal estrutura explica a micro porosidade do carbono, e muitas das suas outras propriedades (Harris, 2008).

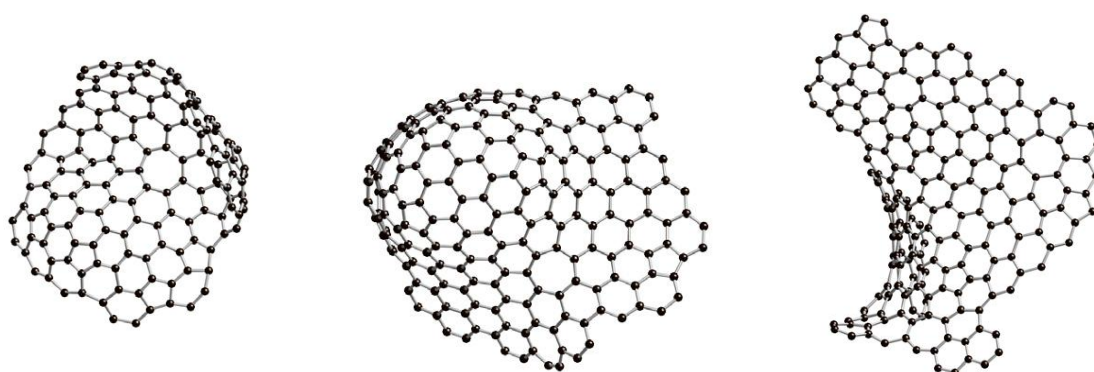


FIGURA 3.4 - Fragmentos de carvão, anéis pentagonais, hexagonais e heptagonais. Fonte Harris, 2008

3.8 Elementos Estudados

3.8.1 Urânio

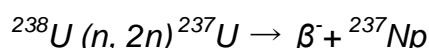
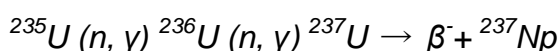
O primeiro elemento encontrado que emitia radiação foi o urânio, o que levou a descoberta do fenômeno da radioatividade, tornando ele o elemento radioativo mais importante e também o tema mais importante em estudos relacionados à radioatividade. Ele tem três isótopos naturais, ^{234}U ($t_{1/2} = 2,45 \times 10^5$ a), ^{235}U ($t_{1/2} = 7,04 \times 10^8$ a) e ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \times 10^9$ a), dos quais o ^{235}U inicia a cadeia de decaimento do actínio e o ^{238}U inicia a cadeia de decaimento do urânio, enquanto o ^{234}U pertence à cadeia do ^{238}U . Apenas 0,72% do urânio natural é ^{235}U e 99,28% é ^{238}U , enquanto a fração de massa do ^{234}U é muito pequena. Todos estes isótopos de urânio decaem por emissão alfa. Os isótopos ^{236}U ($t_{1/2} = 2,34 \times 10^7$ a) e ^{232}U ($t_{1/2} = 70,60$ a), também são emissores alfa, e são usados como traçadores para determinação do rendimento químico

nas determinações de urânio. Destes dois isótopos, ^{236}U também é gerado no combustível nuclear a partir do ^{235}U por ativação de nêutrons.

O urânio é também altamente significativo, tanto economicamente quanto socialmente. Durante as primeiras décadas do século XX, a sua principal utilização foi como pigmento para o vidro. Depois da descoberta da fissão do urânio no final da década de 1930, a sua enorme energia foi aproveitada no uso de armas nucleares, tão cedo quanto durante as décadas seguintes. Na década de 1950, as primeiras usinas nucleares produtoras de energia foram ativadas. Estas usinas, assim como as armas nucleares, utilizam a fissão por nêutrons induzido do isótopo ^{235}U , o qual foi enriquecido a partir do urânio natural nos processos de difusão a gás, onde um grande número de produtos de fissão radioativa e transurânicos têm sido criados, alguns liberados no meio ambiente como “*fallout*” e outras emissões (Pereira *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2010; Lehto e Hou, 2011; Shenoy *et al.*, 2012).

3.8.2 Netúnio

O isótopo mais importante do netúnio é o ^{237}Np , com uma meia vida de $2,14 \times 10^6$ anos, sendo da ordem de grandeza três vezes menor do que a idade da Terra. Todo netúnio primordial se desintegrou há muito tempo e, portanto, não existe nenhuma cadeia de decaimento originária deste nuclídeo. Embora o ^{237}Np seja considerado um elemento artificial, ele é encontrado naturalmente em pequenas quantidades no minério de urânio. Sua principal fonte é a indústria de energia nuclear, ativação neutrônica e através do decaimento beta do urânio em combustível nuclear, como é demonstrado nas reações seguintes:



O isótopo ^{237}Np tem a sua formação rápida, uma vez que o isótopo ^{237}U tem uma meia vida de 6,75 dias. A fração da atividade de ^{237}Np no combustível irradiado é muito pequena, sendo apenas um milésimo dos isótopos ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2,41 \times 10^4$ a) e ^{240}Pu ($t_{1/2} = 6,56 \times 10^3$ a), principalmente devido a sua meia vida consideravelmente longa. Em poucos milhões de anos, ele será o

elemento transurânico prevalecente no combustível irradiado. No reprocessamento do combustível nuclear, enquanto o plutônio e urânio são separados para uso futuro, o netúnio vai para a fração de resíduo de alta atividade para posterior disposição final. O comportamento do netúnio na disposição final gera preocupação não só por causa de sua meia vida longa, mas também por que é bastante móvel mesmo estando na forma de íon NpO_2^+ .

O ^{237}Np também é formado em explosões nucleares, sendo liberado cerca de 2500 kg no meio ambiente, aproximadamente a mesma quantidade dos isótopos de plutônio e devido a meia vida longa do ^{237}Np , sua atividade no meio ambiente é milhões de vezes menor. A quantidade total de ^{237}Np liberado no meio ambiente procedente do acidente de Chernobyl foi aproximadamente cinco milhões de vezes menor do que o “*fallout*” proveniente dos testes de armas nucleares. Outra fonte de ^{237}Np no meio ambiente está na liberação das usinas de reprocessamento do combustível nuclear, especialmente La Hague na França e Sellafield no Reino Unido, juntos resultando no aumento dos níveis de ^{237}Np nas proximidades do mar por um fator de aproximadamente um milhão comparado com os níveis de “*fallout*” causados por testes com armas nucleares (10^{-15} até 10^{-14} g.L^{-1}). Ele é também formado por decaimento alfa do ^{241}Am , e, no entanto sua atividade no combustível nuclear e no meio ambiente tende a aumentar. Pode-se afirmar que os níveis de ^{237}Np são elevados apenas no combustível nuclear irradiado; no meio ambiente seus níveis de atividade são muito baixos quando comparados com outros actínídeos (Th, U, Pu e Am). No entanto, a determinação de ^{237}Np em amostras ambientais requer uma alta eficiência na separação e uma técnica de medida sensível (Diodati e Sartori, 2007; Salminen, 2009; Lehto e Hou, 2011; Novikov *et al.*, 2011).

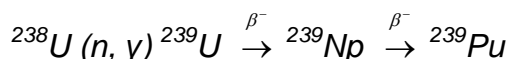
3.8.3 Plutônio

Na indústria nuclear o plutônio é considerado um elemento fundamental, sendo empregado na produção de energia nuclear e de armas nucleares, e como consequência, é de preocupação fundamental na investigação da radioatividade no meio ambiente e no tratamento dos rejeitos radioativos.

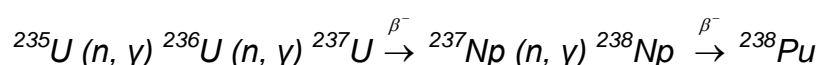
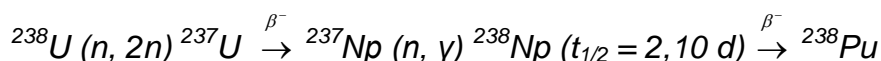
Este elemento ocorre naturalmente na terra, em quantidades diminutas, produzido através de reações de urânio induzidas por nêutrons. Numerosos isótopos de Pu foram sintetizados, com número atômico de 228 até 247 sendo

todos eles radioativos, com a meia vida variando de 1 segundo até 8×10^7 anos. Os isótopos mais prevalentes no meio ambiente e rejeito nuclear são ^{238}Pu ($t_{1/2} = 87,74$ a), ^{239}Pu , ^{240}Pu e ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14,33$ a). Os isótopos de ^{236}Pu ($t_{1/2} = 2,87$ a), ^{242}Pu ($t_{1/2} = 3,73 \times 10^5$ a) e ^{244}Pu ($t_{1/2} = 8,00 \times 10^7$ a) podem ser usados como traçadores de rendimento químico em análises de plutônio. O ^{242}Pu também é formado em reatores nucleares, mas em quantidade muito pequena comparado com os quatro primeiros isótopos mencionados.

O ^{239}Pu é o isótopo mais importante de plutônio, o qual sofre fissão com nêutrons térmicos, proporcionando um combustível altamente eficaz para os reatores nucleares. A sua massa crítica, que é a quantidade mínima necessária para manter uma reação de fissão em cadeia, é de 10 kg ou aproximadamente um quinto da quantidade necessária de ^{235}U . Devido a sua baixa massa crítica, o ^{239}Pu também tem sido utilizado como material de armas em bombas nucleares. A maior parte do ^{239}Pu é produzido pelo bombardeio do ^{238}U com nêutrons em um reator. O ^{239}U ($t_{1/2} = 23,46$ min) que se forma, sofre decaimento para ^{239}Np ($t_{1/2} = 2,36$ d) e finalmente ^{239}Pu :



O ^{238}Pu tem uma alta densidade de energia de $6,80 \text{ W.cm}^{-3}$ (ou $0,57 \text{ W.g}^{-1}$). Devido à sua desintegração alfa tem sido aplicado em sistemas de energia, onde a sua energia alfa é transformada em eletricidade e usada para energizar satélites espaciais e instrumentos remotos. É produzido em uma quantidade considerável em reatores nucleares e explosões nucleares, sua formação se dá a partir do ^{238}U :



Os isótopos de Pu de maior massa são formados como resultado de reações sucessivas de captura de nêutrons de ^{239}Pu : $^{239}\text{Pu} (n, \gamma)$, $^{240}\text{Pu} (n, \gamma)$,

^{241}Pu (n,γ) e ^{242}Pu , e assim por diante (Lehto e Hou, 2011; Suslova *et al.*, 2012; Dulanská *et al.*, 2012a; Dulanská *et al.*, 2012b).

3.8.4 Amerício e Cúrio

Amerício e cúrio são elementos transurânicos, ambos se comportam quimicamente de forma muito semelhante e são formados da mesma maneira que Np e Pu, isto é, por sucessivas capturas de nêutrons e decaimento beta de urânio e plutônio provenientes do combustível nuclear e em explosões nucleares.

Amerício e cúrio, também foram produzidos por reações nucleares utilizando reatores e aceleradores, ambos têm cerca de vinte isótopos, todos radioativos. Porém, apenas alguns deles têm meia vida longa e são produzidos em maiores quantidades. O amerício tem apenas um isótopo importante, o ^{241}Am ($t_{1/2} = 432,60$ a), o qual é principalmente formado por decaimento beta do ^{241}Pu . Devido ao decaimento do ^{241}Pu , a quantidade de ^{241}Am no meio ambiente está aumentando e continuará aumentando nas próximas décadas. Atualmente, a proporção de ^{241}Am em relação aos isótopos transurânicos mais prevalentes, como ^{239}Pu e ^{240}Pu em amostras ambientais dominadas por “*global fallout*” está em torno de 0,4 - 0,5. No combustível nuclear a atividade de ^{241}Am será ainda maior do que a atividade dos isótopos $^{239,240}\text{Pu}$, no entanto ele sofrerá decaimento em poucas centenas de anos.

Contudo, ele não é considerado como um risco crítico de radiação como o plutônio na disposição final do combustível nuclear, uma vez que as barreiras técnicas e o embasamento impedirão a liberação de radionuclídeos nos próximos milhões de anos.

O isótopo de cúrio predominante no meio ambiente é o ^{242}Cm , o qual também é o isótopo transurânico mais prevalente, sua meia vida é de apenas 162,86 dias. Desta forma, não há mais ^{242}Cm após os testes com armas nucleares e o acidente de Chernobyl. Um outro isótopo de cúrio com uma meia vida um pouco mais longa é o ^{244}Cm ($t_{1/2} = 18,11$ a), cuja atividade é muito baixa. Estes dois isótopos de cúrio não estão presentes no “*fallout*” nuclear, por eles terem uma meia vida relativamente curta, relevante na disposição final do combustível nuclear, em que os isótopos ^{245}Cm ($t_{1/2} = 8,25 \times 10^3$ a) e ^{246}Cm ($t_{1/2} = 4,72 \times 10^3$ a), tendo uma meia vida de vários milhões de anos, são

mais importantes. Suas atividades são, no entanto, apenas uma fração muito pequena dos isótopos ^{239}Pu e ^{240}Pu (Sengupta *et al.*, 2010; Lehto e Hou, 2011; Kumar *et al.*, 2011; Adya *et al.*, 2012).

3.8.5 Isótopos Analisados

Os isótopos analisados neste trabalho e suas principais propriedades nucleares estão apresentados na TAB. 3.1.

TABELA 3.1 - Propriedades nucleares dos elementos: ^{232}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{237}Np , ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{243}Cm e ^{244}Cm

Nuclídeo	Meia vida	Modo de decaimento	Radiação emitida principal
^{232}U	70,60 anos	α	5,3 MeV
^{234}U	$2,46 \times 10^5$ anos	α	4,7 MeV
^{235}U	$7,04 \times 10^8$ anos	α	4,4 MeV
^{236}U	$2,34 \times 10^7$ anos	α	4,4 MeV
^{238}U	$4,47 \times 10^9$ anos	α	4,1 MeV
^{237}Np	$2,14 \times 10^6$ anos	α	4,8 MeV
^{236}Pu	2,87 anos	α	5,7 MeV
^{238}Pu	87,74 anos	α	5,5 MeV
^{239}Pu	$2,41 \times 10^4$ anos	α	5,1 MeV
^{240}Pu	6,56 anos	α	5,1 MeV
^{242}Pu	$3,73 \times 10^5$ anos	α	4,9 MeV
^{241}Am	432,60 anos	α	5,4 MeV
^{243}Am	$7,37 \times 10^3$ anos	α	5,2 MeV
^{243}Cm	28,90 anos	α	5,7 MeV
^{244}Cm	18,11 anos	α	5,8 MeV

3.8.6 Métodos de Separação

A literatura apresenta diversos estudos sobre métodos de separação radioquímicos sequenciais para determinação dos isótopos de U, Np, Pu, Am e Cm, em matrizes como, solo, água, sedimento, vegetação, resíduo sólido

analítico, material biológico e rejeito radioativo (Gascón *et al.*, 1994; Moreno *et al.*, 1997; Michel *et al.*, 1999; Mellado *et al.*, 2001; Tolgyesi *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2002; Ageyev *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2005; Tavcar e Benedik, 2005; Tavcar *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2007; Payne *et al.*, 2008; Maxwell, 2008; Salminen, 2009; Vajda e Kim, 2010; Kastner *et al.*, 2010; Reis Jr. *et al.*, 2010; Pulhani *et al.*, 2011; Murali *et al.*, 2011; Adya *et al.*, 2012; Maxwell *et al.*, 2012; Grahek e Nodilo, 2012; Dulanská *et al.*, 2012a e Dulanská *et al.*, 2012b). Nesses estudos foram empregadas as seguintes técnicas para as determinações dos rendimentos químicos: Espectrometria Alfa, Espectrometria Gama, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS), *Direct Current Plasma Spectrometry* (DCP), Fluorimetria por Laser, Espectrometria de Raio X e *Liquid Scintillation Spectrometry* (LSC).

Na década de 1990, Horwitz *et al.* desenvolveram processos de separação utilizando diversos agentes extratores orgânicos, que mais tarde foram disponibilizadas comercialmente pela *Eichrom Technologies*, na forma de resinas cromatográficas. Esses materiais se constituem de um suporte polimérico impregnado de agentes extratantes, o amilfosfonato de diamila (DAAP) da Resina UTEVA e o óxido de N-octilfenil, N-diisobutilcarbamoilfosfina (CMPO) da Resina TRU. O primeiro é dependente da concentração de nitrato na amostra, necessário para a formação de complexos com os actinídeos. O segundo é dissolvido em tri butil fosfato (TBP) e este conjunto complexa os elementos actinídeos e os extrai de certas soluções aquosas (Eichrom, 2011).

Maiti *et al.* (1992) desenvolveram um método rápido para separação sequencial de Pu, Np, U e Am em amostras de resíduos altamente radioativos do tanque de armazenamento de Hanford - Califórnia por troca iônica. O procedimento para a separação dos radionuclídeos utiliza uma coluna de troca aniônica – AG 1 x 4¹ (Pu, Np e U) seguida de uma coluna de troca catiônica – AG 50 x 8² (Am), a partir das quais os rendimentos químicos obtidos para Pu, Np, U e Am foram de 99, 101, 95 e 100%, respectivamente. As determinações foram feitas por Espectrometria Alfa (Am, Np e Pu), ICP-MS (U e Pu) e Fluorimetria por Laser (U).

¹ AG 1 x 4: Nome comercial da resina de troca aniônica fabricada pela Bio-Rad.

² AG 50 x 8: Nome comercial da resina de troca catiônica fabricada pela Bio-Rad.

Yang *et al.* (1994) estudaram um método para a determinação de elementos transurânicos, Np, Pu e Am em amostras de água altamente radioativa proveniente da produção do combustível nuclear na China, as determinações foram feitas por LSC. O procedimento para a separação de Am e Pu foi feito por extração com ácido di (2-etil hexil) fosfórico e óxido de triálquil fosfina (HDEHP-TRPO) e para a separação de Np por extração com tenoiltrifluoroacetona – tri-isooctylamine (TTA-TiOA), cujos rendimentos químicos do Np, Pu e Am foram de 97, 99 e 99% respectivamente.

Horwitz *et al.* (1995) descreveram uma nova resina de extração cromatográfica constituída por um trocador de ânions líquido à base de amina quaternária sorvido sobre um substrato polimérico inerte para a sorção de actinídeos em ácido clorídrico e ácido nítrico. A aplicação desse material foi utilizada para a separação e pré-concentração de actinídeos selecionados de soluções de alto nível de resíduos nucleares para posterior determinação. No procedimento empregado para a separação dos radionuclídeos foram utilizadas as Resinas TRU³ (Am e Pu), UTEVA⁴ (U), TEVA⁵ (Th e Np) e Sr⁶ (Sr); as concentrações foram determinadas por Espectrometria Alfa (Np, Am e Pu), ICP-MS (U), DCP (Th) e LSC (Sr), a partir das quais os rendimentos químicos obtidos para Pu, Np, U, Th, Sr e Am foram de 97, 97, 101, 106, 103 e 96%, respectivamente.

Rodríguez *et al.* (1997) tentaram desenvolver um método rápido e preciso de análise para a determinação de ²³⁸Pu, ²³⁹⁻²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu, ²⁴¹Am, ²⁴²Cm e ²⁴⁴Cm em amostras provenientes de usinas nucleares, principalmente resinas de troca iônica gasta e concentrados do evaporador, usando a técnica de extração cromatográfica (resina TRU) para a separação dos isótopos de Am, Cm e Pu. Como forma de comparação dos resultados aplicou-se uma metodologia de separação que utiliza resina de troca aniônica. A determinação dos rendimentos químicos foi feita por Espectrometria Alfa, obtendo um rendimento químico para

³ TRU: Nome comercial da coluna cromatográfica para extração de Am, Cm, Pu e Np, fabricada pela *Eichrom Technologies, Inc.*

⁴ UTEVA: Nome comercial da coluna cromatográfica para extração de U, fabricada pela *Eichrom Technologies, Inc.*

⁵ TEVA: Nome comercial da coluna cromatográfica para extração de Th, fabricada pela *Eichrom Technologies, Inc.*

⁶ Sr: Nome comercial da coluna cromatográfica para extração de Sr, fabricada pela *Eichrom Technologies, Inc.*

as análises por extração cromatográfica de 50% para Pu, 30% para Am e 11% para Cm e por troca iônica de 90% para Pu e superior a 80% para Am e Cm.

Tavcar e Benedik (2005) avaliaram o comportamento entre amostras de resinas de troca iônica exauridas do reator de pesquisas TRIGA Mark II – Estados Unidos e amostras de resinas de troca iônica preparadas artificialmente, selecionando os seguintes radionuclídeos para determinação: Am, Sr, Np e Pu. No método adotado empregou-se uma coluna de troca iônica Dowex 1 x 8⁷ (Pu e Np), uma Resina TRU (Am) e posteriormente a Resina Sr (Sr). As determinações dos rendimentos químicos foram feitas por Espectrometria Alfa (Am, Np e Pu) e LSC (Sr). As concentrações dos radionuclídeos selecionados nas amostras preparadas artificialmente foram muito próximas das amostras reais, obtendo um intervalo de rendimento químico para Am, Sr, Np e Pu de 54-72, 77-85, 56-94 e 83-88%, respectivamente.

Osváth *et al.* (2009) desenvolveram um método complexo para a determinação de isótopos de U, Pu, Am, Cm e Np em rejeito radioativo líquido de médio e baixo nível. No procedimento empregado para a separação dos radionuclídeos foram utilizadas as Resinas UTEVA (Pu, Np e U) e TRU (Am e Cm), através dos quais os rendimentos químicos obtidos para Np, Am e Cm, Pu e U foram de 66-93, 55, 82 e 65%, respectivamente. As determinações foram feitas por Espectrometria Alfa (Am, Cm, Pu e U), Espectrometria Gama e ICP-MS (Np).

Kastner *et al.* (2010) apresentaram uma metodologia rápida e simples para a determinação de U em amostras de rejeito radioativo (água, filtro e concentrado do evaporador) de atividades baixas e médias, provenientes da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAEA) – Angra dos Reis - RJ. A separação foi realizada utilizando-se resina de troca iônica – Dowex 1 x 8 e a sua determinação por Espectrometria Alfa, obtendo um rendimento químico médio de 95%.

Osváth *et al.* (2010) utilizaram um método para a determinação de ²³⁷Np e outros radionuclídeos de meia vida longa (Am, Cm, Pu, U, Sr, Nb e Zr) em amostras de rejeito radioativo líquido de médio e baixo nível, ou seja, concentrado do evaporador da usina de energia nuclear WWER-440. A separação dos

⁷ Dowex 1 x 8: Nome comercial da resina de troca aniônica fabricada pela *Rohm and Haas*.

isótopos foi feita utilizando as resinas: UTEVA (Pu, Np, Zr e U), TRU (Am e Cm), Sr (Sr) e resina de troca aniônica (Nb), a determinação dos rendimentos químicos por LSC (Sr), Espectrometria Alfa (Am, Cm, Pu e U), ICP-MS (Np e Zr), Espectrometria Gama e Espectrometria de Raio-X (Nb). Os rendimentos químicos do Nb, Am e Cm, U, Pu, Np, Zr e Sr foram de 30-89%, 55-89%, 65-83%, 36-92%, 66-99%, 31-99% e 62-74% respectivamente.

Shimada *et al.* (2010) utilizaram a técnica de extração cromatográfica para analisar Th, U, Pu, Am e Cm em resíduo de metal radioativo proveniente do reator térmico Fugen, localizado na Agência de Energia Atômica do Japão. Para separação dos radionuclídeos empregou-se as Resinas UTEVA (Th e U) e TRU (Pu, Am e Cm) e as concentrações foram determinadas por Espectrometria Alfa (Am, Cm e Pu) e ICP-MS (Th e Pu). Os rendimentos químicos obtidos para Pu, Am e Cm, Th e U foram de 97, 90, 93 e 103%, respectivamente.

A Norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM) C1561-10 (2010) descreve uma metodologia de análise para a determinação de plutônio e netúnio em matriz de hexafluoreto de urânio e urânio enriquecido por Espectrometria Alfa. O método utiliza resinas cromatográficas UTEVA para os isótopos de U, seguida de uma resina TRU para a purificação dos isótopos de Np, Pu, Am e Cm.

Desideri *et al.* (2011) desenvolveram um método simples, rápido para a separação sequencial de elementos actinídeos a partir de soluções aquosas e de sua determinação por Espectrometria Alfa. A técnica utilizada para a separação foi à extração cromatográfica utilizando polietileno microporoso como suporte, tri-n-octilamina (TNOA) como fase estacionária e ácido clorídrico (com e sem agentes redutores) como fase móvel. Os rendimentos químicos obtidos foram 82% para Pu, 75% para Am e Cm, 64% para U e 79% para Np.

Dulanská *et al.* (2012) estudaram a aplicação de produtos de Extração em Fase Sólida (SPE) para pré-concentração da amostra, preparação e separação. Foram utilizadas as resinas: AnaLig Pu02⁸ para os isótopos de Pu,

⁸ AnaLig Pu02 gel (60-100 mesh): Nome comercial da resina para extração de Pu, fabricada pela *IBC Advanced Technologies, Inc.*

AnaLig Sr01⁹ para ⁹⁰Sr e TRU para a separação do ²⁴¹Am, em amostras de lodo radioativo provenientes da *Nuclear Power Plant A1* (NPP A1) Jaslovské Bohunice na Eslováquia. Os isótopos de Pu e Am foram determinados por Espectrometria Alfa e o ⁹⁰Sr foi determinado por LSC. Os autores observaram altas recuperações químicas, 89% para Pu, 92% para Sr e 84% para Am e remoção efetiva dos interferentes.

⁹ AnaLig Sr01 gel (60-100 mesh): Nome comercial da resina para extração de Sr, fabricada pela *IBC Advanced Technologies, Inc.*

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a definição do método ideal de análise para o carvão, os radionuclídeos selecionados foram determinados de acordo com os procedimentos descritos por Rodríguez *et al.* (1997), ASTM-C1561-10 (2010) e Desideri *et al.* (2011), e para melhor desempenho dos métodos foram feitas algumas modificações.

Basicamente, a metodologia deste trabalho pode ser dividida em:

1. Coleta das amostras de carvão;
2. Preparação e dissolução das amostras;
3. Separação radioquímica seguindo os métodos:
 - Troca Iônica seguida de Extração Cromatográfica (TI + EC);
 - Extração Cromatográfica (EC);
 - Extração com Polímeros utilizando polietileno microporoso como suporte (ECP);
4. Quantificação dos radionuclídeos;
5. Análise dos resultados.

4.1 Coleta das Amostras de Carvão

Todo carvão ativado proveniente do sistema de tratamento de água do reator de pesquisa IEA-R1 foi acondicionado em vários tambores com 200 L de capacidade, previamente acondicionado em sacos de polietileno. Esses tambores estão armazenados no depósito de rejeitos da Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do IPEN, aguardando a caracterização desde a primeira substituição em 1993. A água recolhida durante esse processo de troca não foi uniformemente distribuída nas embalagens, podendo resultar em uma heterogeneidade na

concentração de radionuclídeos ao longo da profundidade do embalado (Silva *et al.*, 2009).

Para a obtenção de amostras representativas, foi desenvolvido um amostrador específico (FIG. 4.1), para coleta das amostras de carvão em diferentes profundidades e em uma única operação. O amostrador consiste de dois tubos circulares concêntricos, o tubo exterior contém uma ponta cônica, o que permite que o amostrador penetre facilmente no material a ser amostrado. Ele foi feito com tubos de PVC, com três orifícios retangulares cortados em ambos os tubos, cada orifício dando acesso para a câmara interna do tubo. As portas do amostrador são abertas ou fechadas pela rotação do tubo interno. Isso permite coletar amostras simultaneamente das camadas inferior, superior e centro, permitindo assim a detecção estratificada do volume de resíduo. Os tamanhos dos orifícios e das câmaras internas foram de modo a permitir a coleta de algumas dezenas de gramas de resíduo em cada porta. As FIG. 4.2 a) e b) apresentam algumas etapas da amostragem.

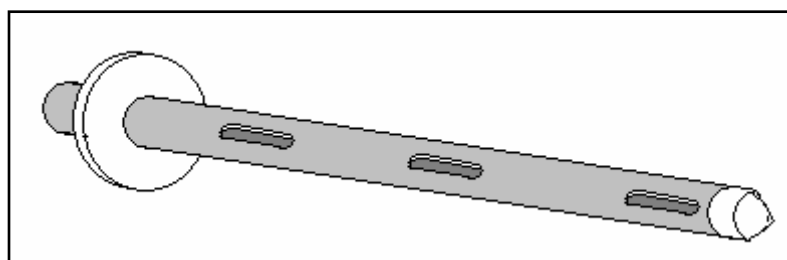


FIGURA 4.1 - Amostrador

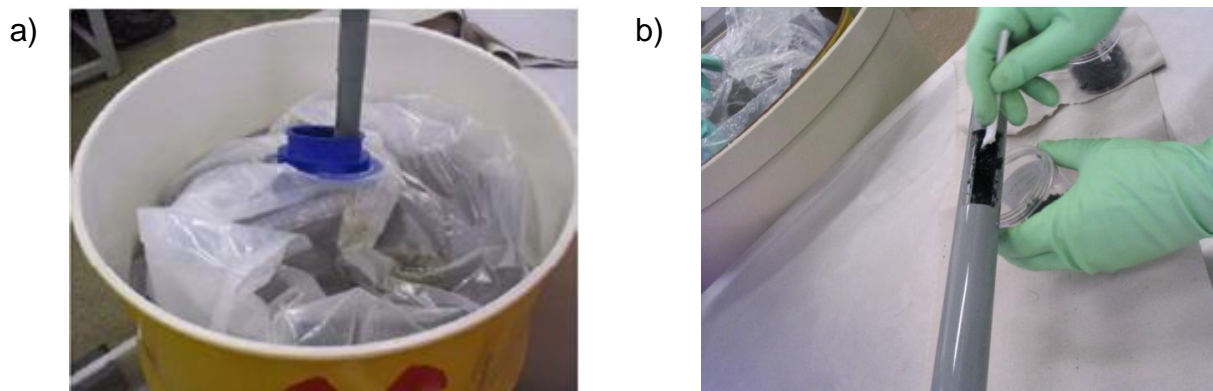


FIGURA 4.2 - Etapas da amostragem do carvão: a) Inserindo o amostrador no tambor; b) Transferindo a amostra para o recipiente

4.2 Equipamentos, Materiais, Reagentes e Soluções

4.2.1 Equipamentos e Materiais

- Balança analítica, marca Marte, modelo AY220;
- Chapa aquecedora, marca Quimis, modelo Q313A;
- Espectrômetro Alfa, marca Canberra, modelo Alpha Analyst;
- Estufa, marca Fanem, modelo 315 SE;
- Mufla, marca Pyrotec.

4.2.2 Reagentes e Soluções

- Ácido Ascórbico PA, marca Synth;
- Ácido Clorídrico (HCl) 37% PA, marca Merck;
- Ácido Fluorídrico (HF) 48% PA, marca Merck;
- Ácido Nítrico (HNO₃) 65% PA, marca Merck;
- Ácido Oxálico em HCl 1 mol.L⁻¹;
- Ácido Oxálico 0,03 mol.L⁻¹ em HCl 1 mol.L⁻¹;
- Ácido Oxálico em HNO₃ 2 mol.L⁻¹;
- Ácido Oxálico PA, marca Synth;
- Ácido Perclórico (HClO₄) 69-72% PA, marca Merck;
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) 95-97% PA, marca Merck;
- Azul de Timol PA, marca Synth;
- Cloridrato de Hidroxilamina PA, Marca Synth;
- HCl 0,01 mol.L⁻¹;
- HCl 0,5 mol.L⁻¹;
- HCl 1 mol.L⁻¹;
- HCl 1,5 mol.L⁻¹;
- HCl 4 mol.L⁻¹;
- HCl 9 mol.L⁻¹;
- HCl 9 mol.L⁻¹ em HNO₃ 0,05 mol.L⁻¹;
- HCl 9 mol.L⁻¹ em KI 0,05 mol.L⁻¹;
- Hidróxido de Amônia (NH₄OH) 28% PA, marca Mallinckrodt;
- HNO₃ 0,05 mol.L⁻¹;
- HNO₃ 2 mol.L⁻¹;
- HNO₃ 3 mol.L⁻¹;

- HNO₃ 8 mol.L⁻¹;
- H₂SO₄ 1:9;
- H₂SO₄ 3 mol.L⁻¹;
- Iodeto de Potássio (KI) PA, marca Synth;
- NH₃ 1:9;
- Nitrato de Ferro III PA, marca Synth;
- Nitrito de Sódio PA, marca Synth;
- Oxalato de Amônio 0,1 mol.L⁻¹;
- Oxalato de Amônio PA, marca Synth;
- Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) 30% PA, marca Merck;
- Polietileno microporoso de baixa densidade, marca *ICO Polymers*;
- Resina cromatográfica TRU (100-150 µm), marca *Eichrom Technologies*;
- Resina cromatográfica UTEVA (100-150 µm), marca *Eichrom Technologies*;
- Resina de troca aniônica Dowex 1x2 (50-100 µm), marca *Sigma-Aldrich*;
- Solução de Ácido Ascórbico saturada;
- Solução de Fe 10 mg.mL⁻¹;
- Solução de Nitrito de Sódio 100 mg.mL⁻¹;
- Solução de TNOA em Tolueno 20%;
- Solução Indicadora de Azul de Timol 0,1%;
- Solução Indicadora de Vermelho de Metila 0,2%;
- Soluções padrão de ²³²U, ²³⁶U, ²³⁶Pu, ²⁴²Pu e ²⁴³Am, adquiridas do *National Institute of Standards and Technology* (NIST);
- Sulfato de Amônia 0,8 mol.L⁻¹;
- Sulfato de Amônia PA, marca Synth;
- Tolueno 20% PA, marca Merck;
- Tri-n-octilamina (TNOA) 98% PA, marca *Sigma-Aldrich*;
- Vermelho de Metila PA, marca Synth.

4.3 Preparação e Dissolução das Amostras

Para determinar o teor de umidade, aproximadamente 0,3 g de cada amostra foram secas em estufa por 24 horas, a 70 °C. Em seguida, as amostras foram pesadas e mantidas em mufla por 48 horas, a 450 °C, para eliminação da matéria orgânica. Para a dissolução desta amostra, foram adicionados em um béquer de teflon de 250 mL a massa total de amostra, os respectivos traçadores,

de acordo com cada método, 3 porções de 10 mL de HNO₃ 65% PA e 3 porções de 5 mL de H₂O₂ 30% PA, sob aquecimento de 250 °C em chapa aquecedora, de modo que cada porção adicionada fosse a secura antes de adicionar uma nova porção. Em seguida adicionou-se 5 mL de HClO₄ 69-72% PA, 5 mL de HF 48% PA, 10 mL de HNO₃ 65% PA e levou-se a secura. Para eliminação do HF e HClO₄ foram adicionadas 3 porções de 6 mL de HNO₃, 2 mL de H₂O₂ e 2 mL de água deionizada. As amostras foram, então, completamente secas, resfriadas, e os sais foram dissolvidos com aproximadamente 20 mL da mesma solução em que a resina foi condicionada, de acordo com a descrição nos itens 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3.

Os traçadores de ²³²U, ²³⁶U, ²³⁶Pu, ²⁴²Pu e ²⁴³Am foram selecionados para as análises, considerando as energias máximas de cada um, para que não ocorresse a sobreposição dos espectros. O traçador de ²⁴³Am foi utilizado nas análises dos isótopos de Cm e o traçador de ²³⁶Pu foi utilizado nas análises de ²³⁷Np, ambos pelo mesmo motivo, apresentam o mesmo comportamento químico.

Não foi possível estabelecer um método sequencial para todos os radionuclídeos uma vez que a energia alfa do traçador ²⁴²Pu (4,86 MeV) é próxima da energia do ²³⁷Np (4,79 MeV), e a resolução do equipamento (0,02 MeV) não permite a distinção entre estes dois picos de energia. Além disso, ao se utilizar o ²³⁶Pu (t_{1/2} = 2,87 anos) deve-se considerar seu decaimento para ²³²U, o que inviabiliza a determinação dos isótopos de U; uma solução para este problema seria a purificação do traçador ²³⁶Pu, porém não foi possível fazer esta purificação, uma vez que é necessário um laboratório de calibração (ASTM-C1001-90, 1995). Por estes motivos, duas amostras de 0,3 g foram dissolvidas para os métodos TI + EC e EC.

No total foram geradas cinco soluções de 20 mL, sendo elas:

Solução 1 e 2 para o método TI + EC;

Solução 3 e 4 para o método EC;

Solução 5 para o método ECP.

4.4 Preparação das Colunas

Foram montadas colunas com resina de troca aniônica fortemente básica - Dowex 1 x 2, a partir de uma coluna de vidro com 10 mm de diâmetro x 300 mm de altura, além do reservatório (40 mm de diâmetro x 130 mm de altura).

Foram montadas colunas, adicionando-se uma quantidade de resina previamente condicionada em HNO_3 8 mol.L⁻¹, suficiente para atingir 130 mm de altura.

Colunas cromatográficas UTEVA e TRU produzidos pela *Eichrom Technologies*, estão disponíveis comercialmente na forma de cartuchos, contendo 2 mL cada, com partículas de tamanho (100-150 μm). Ambas foram utilizadas em conjunto com um sistema de extração por vácuo.

Para aplicação do método ECP, foram montadas colunas com polietileno microporoso de baixa densidade (produzido pela *ICO Polymers*) previamente tratado com 20 mL de uma solução - TNOA em tolueno 20% e mantido em estufa a 45 °C até evaporação total do tolueno para obtenção de um material poroso. O polímero utilizado neste trabalho é similar ao indicado na literatura, sendo que o mesmo não se encontra disponível no Brasil, e este foi indicado pelo próprio fabricante. Em um mesmo tipo de coluna, mencionada anteriormente, adicionou-se 4,5 g de polietileno microporoso previamente condicionado com HCl 9 mol.L⁻¹, desta forma o HCl é utilizado como fase móvel e o TNOA como fase estacionária, uma amina terciária de cadeia longa frequentemente utilizada reage com ácidos para formar um complexo de íons de associação solúvel na fase orgânica, onde os ânions complexados podem ser substituídos por actínídeos aniônicos complexados de uma maneira análoga à de troca iônica (Desideri *et al.*, 2011).

4.5 Separação Radioquímica

4.5.1 Determinação dos Isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm - TI + EC

As soluções 1 e 2 foram obtidas a partir da dissolução dos sais com 20 mL de HNO_3 8 mol.L⁻¹.

Solução 1:

A solução 1 contém os seguintes traçadores: 2 mL de ²⁴²Pu (44,92 Bq.L⁻¹), 2 mL de ²³²U (19,01 Bq.L⁻¹) e 2 mL de ²⁴³Am (23,35 Bq.L⁻¹). O estado de oxidação do Pu [+3] foi ajustado para [+4] com cerca de 0,30 g de nitrito de sódio PA.

A amostra foi percolada em uma coluna contendo resina *Dowex* 1 x 2, previamente condicionada com 50 mL de HNO_3 8 mol.L⁻¹ em 1,5 mL.min⁻¹. Após a

percolação da amostra, foram adicionadas 3 porções de 40 mL de HNO_3 8 mol.L⁻¹ seguindo a mesma vazão, todo o efluente foi recolhido, pois continha U, Am e Cm. Adicionou-se 3 porções de 40 mL de HCl 37% PA para eliminação de possíveis interferentes e troca do meio ácido da resina, nesta etapa não foi necessário o controle da vazão e o efluente foi descartado. Somente o Pu ficou retido na resina, tendo seu estado de oxidação reduzido com cloridrato de hidroxilamina PA, de [+4] para [+3] e posteriormente eluído com 3 porções de 30 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹ em 1,5 mL.min⁻¹. O efluente contendo U, Am e Cm foi levado à secura e, em seguida, diluído com 20 mL de HNO_3 3 mol.L⁻¹, percolado nas colunas UTEVA e TRU, previamente condicionadas com 20 mL de HNO_3 3 mol.L⁻¹ e montadas uma sobre a outra, respectivamente. Adicionou-se 2 porções de 20 mL de HNO_3 3 mol.L⁻¹ nas colunas, nesta etapa não foi necessário o controle da vazão e o efluente foi descartado.

As colunas foram separadas, o Am e Cm foram eluídos da coluna TRU com 2 porções de 15 mL de HNO_3 0,05 mol.L⁻¹. A coluna UTEVA foi condicionada com 10 mL de HCl 9 mol.L⁻¹, para troca do meio, este efluente foi descartado e o U foi então eluído com 2 porções de 15 mL de HCl 0,01 mol.L⁻¹, a vazão não foi controlada nestas etapas de eluição.

Para a solução 2, uma segunda massa dessa mesma amostra foi pesada, e o mesmo procedimento de preparação foi realizado para obter a análise do ²³⁷Np. Lembrando que não foi possível obter uma análise simultânea e sequencial para os cinco radionuclídeos devido ao fato do ²³⁷Np ter uma energia muito próxima da energia do traçador (²⁴²Pu), o que faz necessário uma segunda amostra utilizando o traçador (²³⁶Pu), o qual tem uma energia bem distante da energia do ²³⁷Np, tornando assim possível a sua determinação.

Solução 2:

A solução 2 contém os seguintes traçadores: 2 mL de ²³⁶Pu (35,74 Bq.L⁻¹) e 2 mL de ²⁴³Am (23,35 Bq.L⁻¹). Os estados de oxidação do Pu [+3] e Np [+4] foram ajustados para [+4] e [+5], respectivamente, com cerca de 0,30 g de nitrito de sódio PA.

A amostra foi percolada em uma coluna contendo resina Dowex 1 x 2, previamente condicionada com 50 mL de HNO_3 8 mol.L⁻¹ em 1,5 mL.min⁻¹. Após a percolação da amostra, foram adicionadas 3 porções de 40 mL de HNO_3 8 mol.L⁻¹

seguindo a mesma vazão, todo o efluente foi recolhido pois continha Am e Cm. Adicionou-se 3 porções de 40 mL de HCl 37% PA para eliminação de possíveis interferentes e troca do meio ácido da resina, nesta etapa não foi necessário o controle da vazão e o efluente foi descartado. Somente o Pu e o Np ficaram retidos na resina, tendo os seus estados de oxidação reduzidos com cloridrato de hidroxilamina PA, Pu [+4] para [+3] e Np [+5] para [+4], posteriormente foram eluídos com 3 porções de 30 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹ em 1,5 mL.min⁻¹. O efluente contendo Am e Cm foi levado à secura e, em seguida, diluído com 20 mL de HNO₃ 3 mol.L⁻¹, percolado nas colunas UTEVA e TRU, previamente condicionadas com 20 mL de HNO₃ 3 mol.L⁻¹ e montadas uma sobre a outra, respectivamente. Adicionou-se 2 porções de 20 mL de HNO₃ 3 mol.L⁻¹ nas colunas, nesta etapa não foi necessário o controle da vazão e o efluente foi descartado.

As colunas foram separadas, o Am e Cm foram eluídos da coluna TRU com 2 porções de 15 mL de HNO₃ 0,05 mol.L⁻¹. A coluna UTEVA foi condicionada com 10 mL de HCl 9 mol.L⁻¹, seguida de 2 porções de 15 mL de HCl 0,01 mol.L⁻¹, para eliminação dos resíduos de U provenientes do traçador de ²³⁶Pu.

O procedimento detalhado é apresentado nos fluxogramas das FIG. 4.3 e 4.4. Esta metodologia foi baseada no trabalho descrito por Rodríguez *et al.*, (1997) o qual se aplica um método para o “Estudo de interferências na determinação de Pu, Am e Cm em rejeito radioativo por extração cromatográfica.”

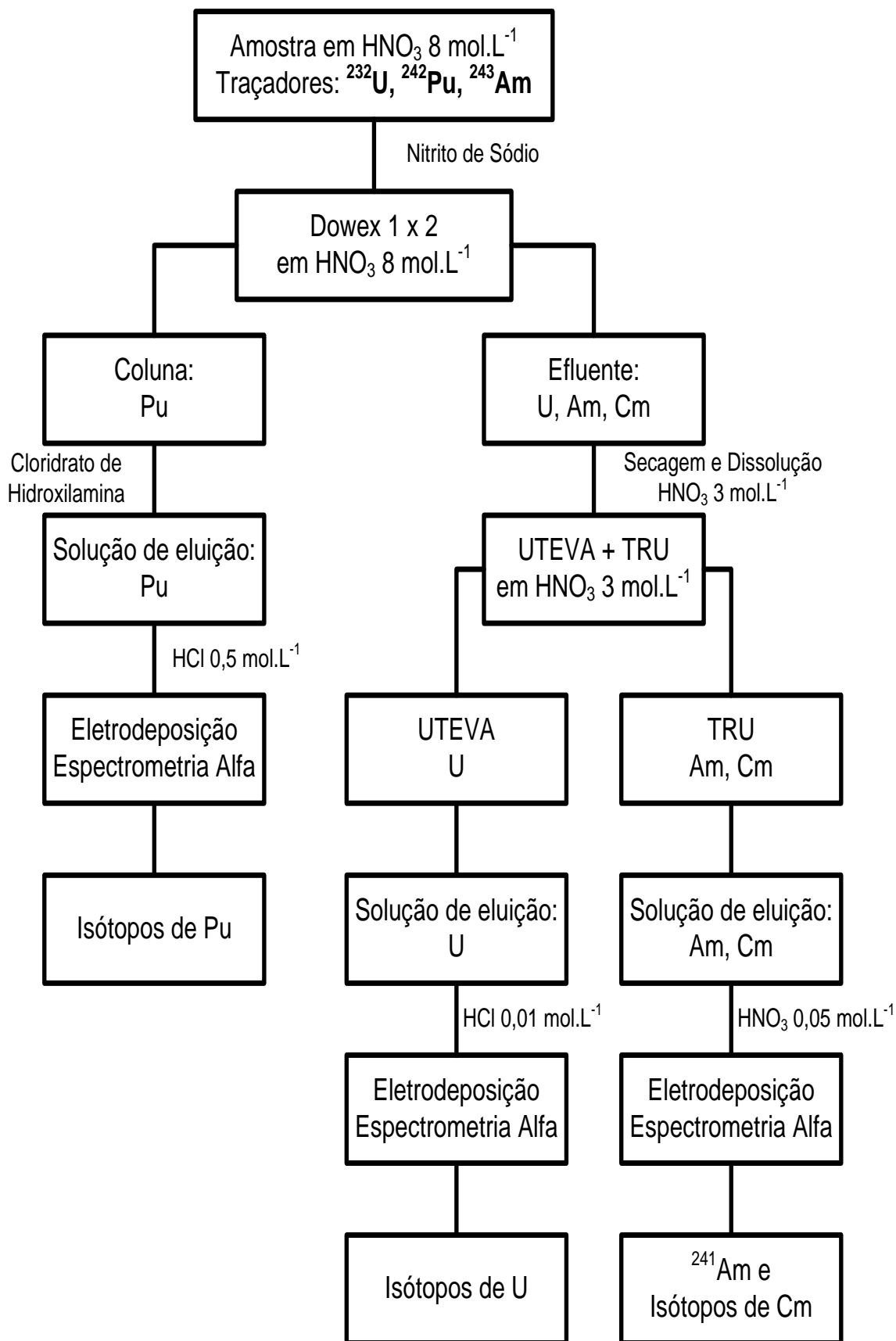


FIGURA 4.3 - Fluxograma de separação dos isótopos de U, Pu, Am e Cm – TI + EC

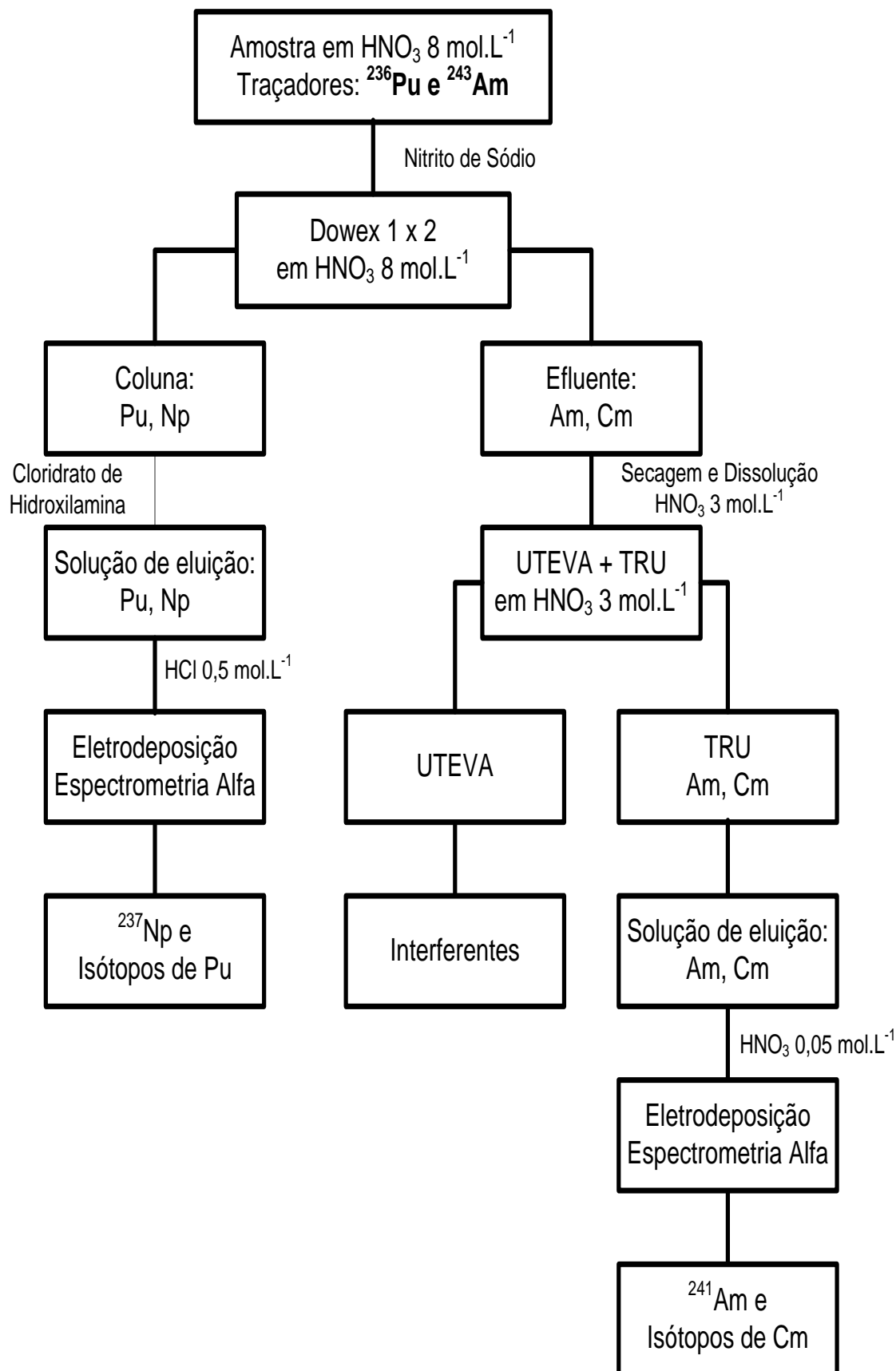


FIGURA 4.4 - Fluxograma de separação dos isótopos de Np, Pu, Am e Cm – TI + EC

4.5.2 Determinação dos Isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm - EC

A determinação dos isótopos de U, Np, Pu, Am e Cm foi baseada na Norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM) C1561-10 “Determinação de plutônio e netúnio em matriz de hexafluoreto de urânio e urânio enriquecido por espectrometria alfa” adaptada as condições do laboratório. Basicamente, o método utiliza colunas cromatográficas UTEVA para a purificação dos isótopos de U seguida de uma coluna TRU para a purificação dos isótopos de Np, Pu, Am e Cm. Para a quantificação dos isótopos por Espectrometria Alfa, optou-se pela eletrodeposição, ao invés da microprecipitação, por fornecer fontes com camadas dos isótopos uniformes e finas, e também apresentar espectros com alta resolução.

As soluções 3 e 4 foram preparadas a partir da dissolução dos sais das amostras com 20 mL de ácido oxálico em HNO_3 2 mol.L⁻¹.

Solução 3:

A solução 3 contém os seguintes traçadores: 2 mL de ²⁴²Pu (44,92 Bq.L⁻¹), 2 mL de ²³²U (19,01 Bq.L⁻¹) e 2 mL de ²⁴³Am (23,35 Bq.L⁻¹). Uma coluna cromatográfica UTEVA previamente condicionada com 20 mL de ácido oxálico em HNO_3 2 mol.L⁻¹, foi utilizada para cada amostra. Neste método não foi necessário controlar a vazão. A solução 3 foi percolada nesta coluna, em seguida adicionou-se 2 porções de 20 mL de ácido oxálico em HNO_3 2 mol.L⁻¹, todo o efluente (Pu, Am e Cm) foi coletado. O U foi eluído com 2 porções de 20 mL de oxalato de amônio 0,1 mol.L⁻¹. O efluente coletado foi seco sob aquecimento a 200 °C, o resíduo foi dissolvido com 20 mL de HNO_3 3 mol.L⁻¹ e o estado de oxidação do Pu [+4] foi ajustado para [+3] com 1 mL de solução de Fe 10 mg.mL⁻¹ e 2,5 mL de solução de ácido ascórbico saturado.

O efluente contendo Pu, Am e Cm foi percolado em uma coluna cromatográfica TRU previamente condicionada com 20 mL de HNO_3 3 mol.L⁻¹. O estado de oxidação do Pu foi restaurado com 5 mL de uma solução recém-preparada de nitrito de sódio 100 mg.mL⁻¹. A coluna foi lavada com 20 mL de HNO_3 2 mol.L⁻¹ e condicionada com 10 mL HCl 9 mol.L⁻¹, sendo descartado todo o efluente. O Am e o Cm foram eluídos com 10 mL de HCl 4 mol.L⁻¹, em seguida, foram adicionados 35 mL de HCl 1,5 mol.L⁻¹ para eliminação de possíveis

interferentes, os isótopos de Pu foram eluídos posteriormente, com 15 mL de ácido oxálico em HCl 1 mol.L⁻¹.

Solução 4:

A solução 4 contém os seguintes traçadores: 2 mL de ²³⁶Pu (35,74 Bq.L⁻¹) e 2 mL de ²⁴³Am (23,35 Bq.L⁻¹). Uma coluna cromatográfica UTEVA previamente condicionada com 20 mL de ácido oxálico em HNO₃ 2 mol.L⁻¹, foi utilizada para cada amostra. A solução 4 foi percolada nesta coluna, em seguida adicionou-se 2 porções de 20 mL de ácido oxálico em HNO₃ 2 mol.L⁻¹, todo o efluente (Pu, Np, Am e Cm) foi coletado. Foram adicionadas na coluna 2 porções de 20 mL de oxalato de amônio 0,1 mol.L⁻¹ para eliminar os resíduos de U provenientes do traçador ²³⁶Pu. O efluente coletado foi seco sob aquecimento a 200 °C e o resíduo foi dissolvido com 20 mL de HNO₃ 3 mol.L⁻¹ e os estados de oxidação do Pu [+4] e Np [+5] foram ajustados para [+3] e [+4], respectivamente, com 1 mL de solução de Fe 10 mg.mL⁻¹ e 2,5 mL de solução de ácido ascórbico saturado.

O efluente contendo Pu, Np, Am e Cm foi percolado em uma coluna cromatográfica TRU previamente condicionada com 20 mL de HNO₃ 3 mol.L⁻¹. Os estados de oxidação do Pu e Np foram restaurados com 5 mL de uma solução recém-preparada de nitrito de sódio 100 mg.mL⁻¹. A coluna foi lavada com 20 mL de HNO₃ 2 mol.L⁻¹ e condicionada com 10 mL HCl 9 mol.L⁻¹, sendo descartado todo o efluente. O Am e o Cm foram eluídos com 10 mL de HCl 4 mol.L⁻¹, em seguida, foram adicionados 35 mL de HCl 1,5 mol.L⁻¹ para eliminação de possíveis interferentes, os isótopos de Pu e Np foram eluídos posteriormente, com 15 mL de ácido oxálico em HCl 1 mol.L⁻¹.

O procedimento detalhado é apresentado nos fluxogramas das FIG. 4.5 e 4.6.

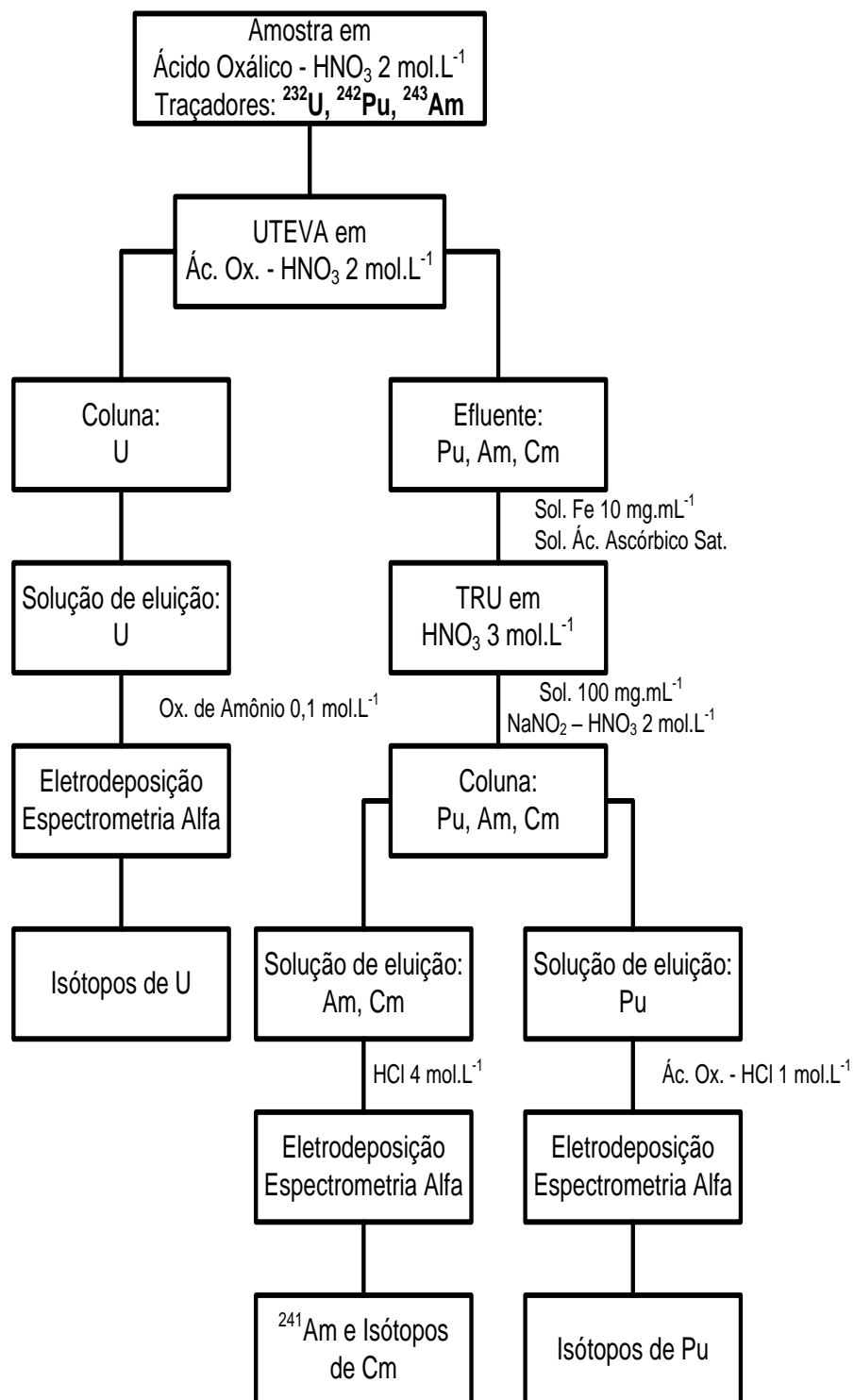


FIGURA 4.5 - Fluxograma de separação dos isótopos de U, Pu, Am e Cm - EC

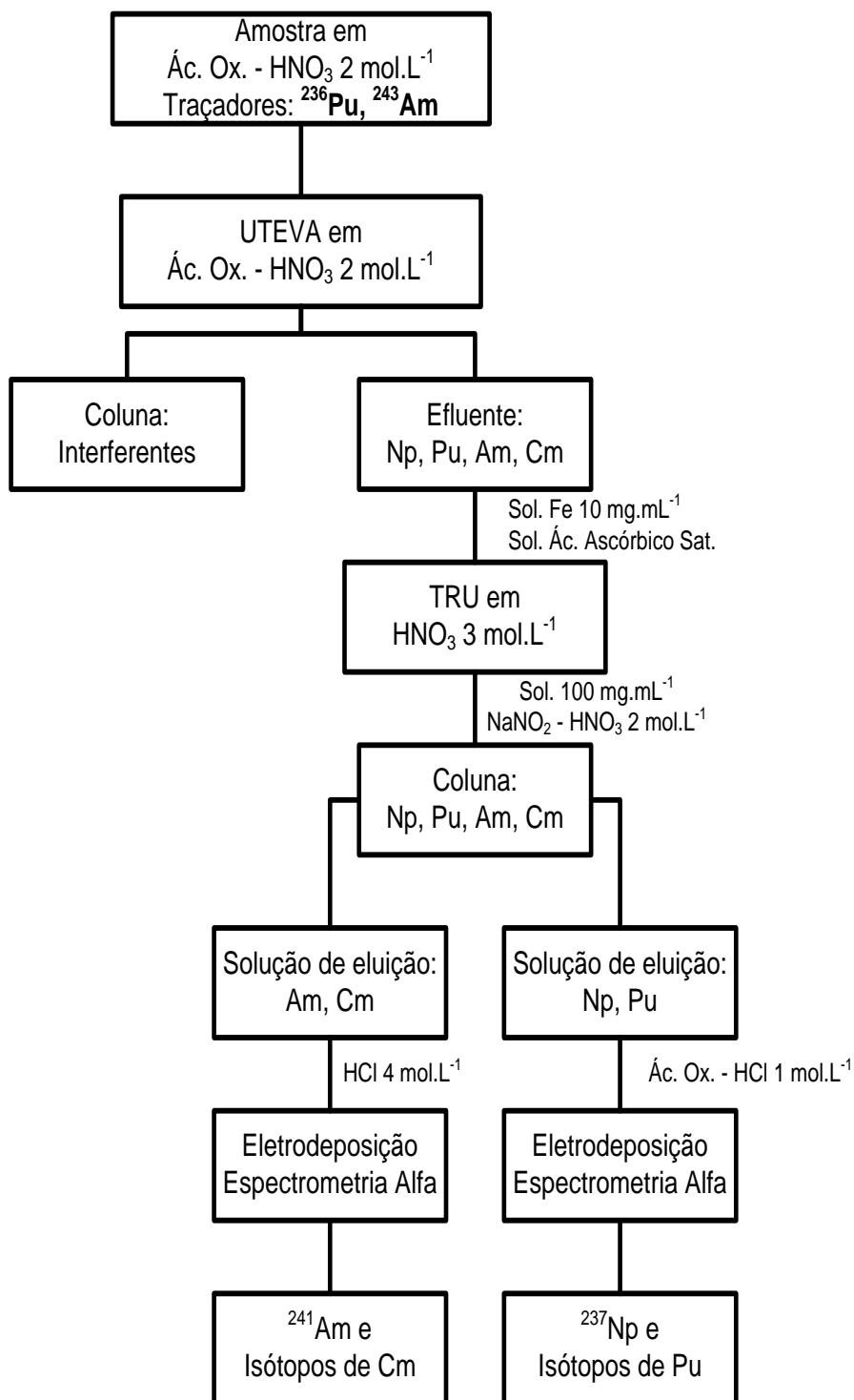


FIGURA 4.6 - Fluxograma de separação dos isótopos de Np, Pu, Am e Cm – EC

4.5.3 Determinação dos Isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm - ECP

A solução 5 contém os seguintes traçadores: 2 mL de ^{242}Pu (44,92 Bq.L⁻¹), 2 mL de ^{236}U (29,67 Bq.L⁻¹) e 2 mL de ^{243}Am (23,35 Bq.L⁻¹), ela foi preparada a partir da dissolução dos sais com 20 mL de HCl 9 mol.L⁻¹ em HNO₃ 0,05 mol.L⁻¹.

Solução 5:

A solução 5 foi aquecida a 80 °C por 10 minutos, resfriada a temperatura ambiente e percolada em uma coluna contendo polietileno microporoso previamente tratado com TNOA em tolueno 20% e condicionado com 50 mL de HCl 9 mol.L⁻¹, seguindo uma taxa de fluxo de 0,6 mL.min⁻¹. Todos os radionuclídeos ficaram retidos no polietileno microporoso. O Am e o Cm foram eluídos com 15 mL de HCl 9 mol.L⁻¹ seguindo a mesma taxa de fluxo. O Pu foi eluído com 50 mL de HCl 9 mol.L⁻¹ em KI 0,05 mol.L⁻¹ seguindo a mesma taxa de fluxo, Np foi o próximo a ser eluído com 20 mL de HCl 1 mol.L⁻¹ em Ácido Oxálico 0,03 mol.L⁻¹ sob uma taxa de fluxo de 0,3 mL.min⁻¹ e finalmente o U foi eluído com 10 mL de água deionizada seguida de 50 mL de HCl 0,05 mol.L⁻¹ com uma taxa de fluxo de 0,1 mL.min⁻¹.

O procedimento detalhado é apresentado no fluxograma da FIG. 4.7. Esta metodologia foi baseada no trabalho descrito por Desideri *et al.*, (2011) o qual se aplica um método para o “Determinação sequencial de Am, Cm, Pu, Np e U por extração cromatográfica.”

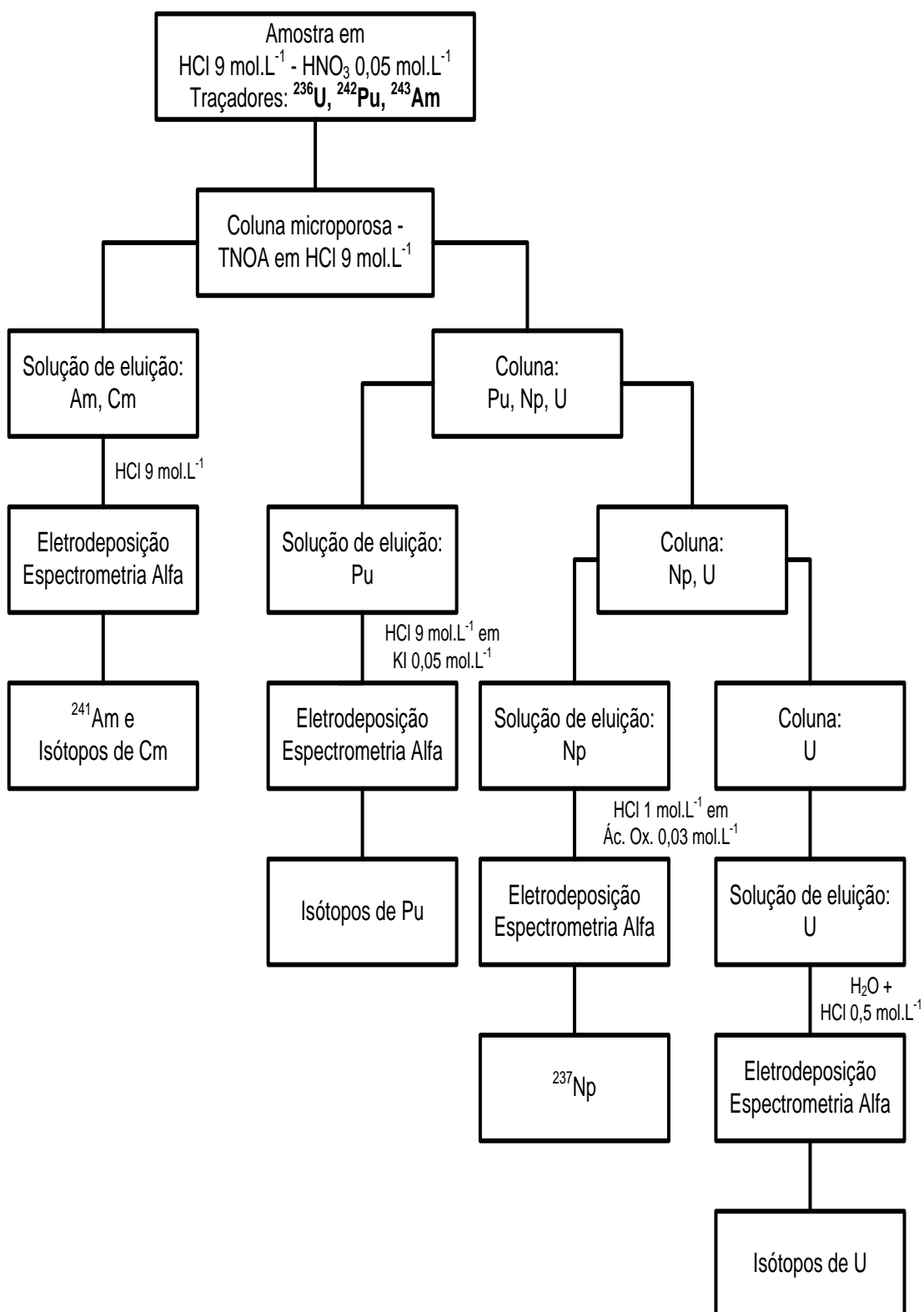


FIGURA 4.7 - Fluxograma de separação dos isótopos de Np, U, Pu, Am e Cm – EC – Polímero

4.6 Eletrodeposição do U, Np, Pu e Am-Cm

4.6.1 TI + EC e EC

Os eluatos obtidos foram secos em chapa aquecedora e, em seguida, dissolvidos com 3 gotas de H_2SO_4 3 mol.L⁻¹ e 3 mL de sulfato de amônia 0,8 mol.L⁻¹. As amostras foram transferidas para as células de eletrodeposição com 5 mL de sulfato de amônia 0,8 mol.L⁻¹ e o pH foi ajustado com NH_4OH 28% PA e H_2SO_4 3 mol.L⁻¹, utilizando 3 gotas de azul de timol 0,1% como indicador. A eletrodeposição foi conduzida sob corrente de 1,20 A por 1 hora, sobre placas de prata polidas e analisada em um espectrômetro alfa, previamente calibrado (Rodríguez *et al.*, 1997).

4.6.2 ECP

Os eluatos obtidos foram secos em chapa aquecedora e, em seguida, dissolvidos com 2 mL de H_2SO_4 95 - 97% PA. As amostras foram aquecidas por 10 minutos. Foram adicionados 3 mL de água deionizada para lavar as paredes do recipiente, 1 mL de indicador vermelho de metila 0,2%, NH_3 até pH 6,3, H_2SO_4 (1:9) até pH 4,2, NH_3 (1:9) até pH 6,3 e finalmente H_2SO_4 (1:9) até pH 4,2. As soluções resultantes foram transferidas para as células de eletrodeposição e o béquer foi lavado com 3 mL de água deionizada. A eletrodeposição foi conduzida sob corrente de 0,60 A por 5 horas, sobre placas polidas de aço inoxidável e analisada em um espectrômetro alfa, previamente calibrado (Desideri *et al.*, 2011).

4.7 Quantificação dos Radionuclídeos

O Sistema de Espectrometria Alfa (modelo *Alpha Analyst* da *Canberra Industries*) empregado neste trabalho é constituído de detectores semicondutores de barreira de superfície - *Passivated Implanted Planar Silicon* (PIPS), com 450 mm² de área ativa. Cada detector possui uma resolução de aproximadamente 0,020 MeV (FWHM), eficiência de contagem de 17 - 19% para uma distância fonte-detector de 0,5 cm calibrado para energia de 3 a 10 MeV. Na FIG. 4.8 é apresentado o espectrômetro alfa utilizado.

Para a aquisição e tratamento dos dados foi utilizado o *software Genie 2000*. O tempo de contagem foi de 200040,0 segundos para cada radionuclídeo (Canberra, 2011).

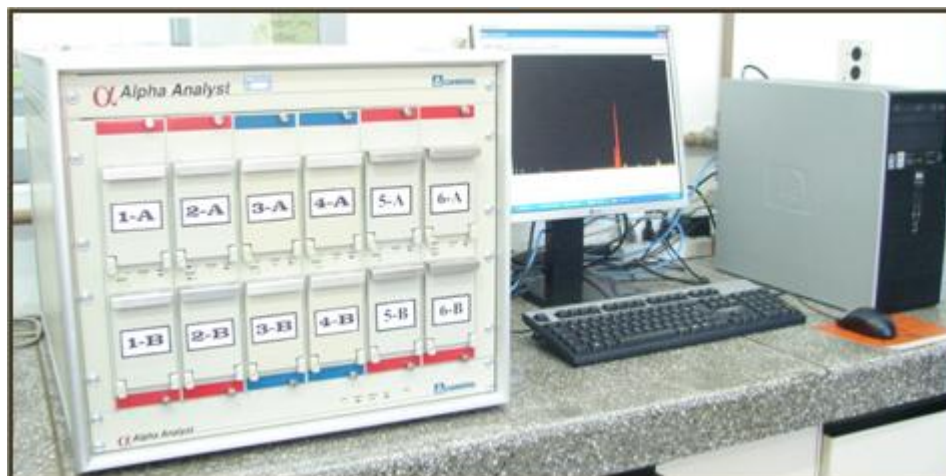


FIGURA 4.8 – Espectrômetro alfa. Fonte CNEN / LAPOC, 2011

4.7.1 Calibração do Equipamento - Eficiência de Contagem

Para garantir a correta identificação e quantificação de radionuclídeos emissores alfa, o sistema foi calibrado por energia, resolução e eficiência de contagem no espectrômetro alfa foi utilizada uma fonte padrão mista eletrodepositada contendo 1,602 Bq de ^{238}U , 1,573 Bq de ^{234}U , 1,685 Bq ^{239}Pu e 1,647 Bq de ^{241}Am , certificada pela *Analytics Inc.* e rastreável pelo NIST, modelo SRS 63997-121.

O rendimento químico dos radionuclídeos foi calculado aplicando-se a equação (1):

$$RQ = \frac{\text{Determinado}}{\text{Adicionado}} \quad (1)$$

$$\text{Determinado} = \frac{\text{Área}}{t \cdot \epsilon} \quad (2)$$

$$\text{Adicionado} = A_t \cdot V \quad (3)$$

Onde:

RQ = rendimento químico (%);

Determinado = atividade determinada;

Adicionado = atividade adicionada;

Área = área total;

t = tempo de análise (s);

ε = eficiência de contagem do equipamento;

A_t = atividade do traçador (Bq.L^{-1});

V = volume de traçador adicionado (mL).

A atividade dos radionuclídeos foi calculada aplicando-se a equação (4):

$$A_1 = \frac{A_2}{RQ \cdot \varepsilon \cdot t \cdot m} \quad (4)$$

Onde:

A_1 = atividade (Bq.kg^{-1});

A_2 = área total;

m = massa da amostra (g).

O limite de detecção (LD) dos isótopos foi calculado aplicando-se a equação (5):

$$LD = \frac{K^2}{t} + 2\sqrt{2} \cdot K \cdot S_B \quad (5)$$

Onde:

LD = limite de detecção;

K = constante 1,65;

t = tempo de análise (s);

S_B = desvio padrão do BG (branco).

4.8 Material de Referência

Para avaliar as metodologias, quanto à confiabilidade e rastreabilidade, foram utilizados dois materiais de referência da *International Atomic Energy Agency* (IAEA), “*Radionuclides in Pacific Ocean Sediment – IAEA-368*” e “*Radionuclides in Irish Sea Sediment – IAEA-135*” de forma a manter limites de valores mínimos e máximos consideráveis de atividade para os elementos U, Pu e Am.

4.9 Traçador Radioativo

Traçadores radioativos são usados normalmente em Espectrometria Alfa de alta resolução para ajudar na determinação das atividades dos radionuclídeos emissores de partículas alfa em uma amostra.

Para determinar a recuperação química do radionuclídeo durante o tratamento da amostra, quantidades conhecidas de marcadores / traçadores isotópicos (isótopo artificial) são adicionados às amostras antes do processamento químico, que são analisados no final do processo. De acordo com as propriedades básicas nucleares, ^{236}Pu e ^{242}Pu são tipicamente usados como traçadores radioativos na determinação de ^{238}Pu e $^{239,240}\text{Pu}$, e ^{232}U e ^{236}U são utilizados na determinação dos isótopos de U. ^{237}Np não tem um traçador disponível, o ^{239}Np (β / γ) poderia ser utilizado, mas, apresenta uma meia vida muito curta (2,4 d), e também é necessário uma preparação semanal regular e normalização, que consome tempo e é muito caro. ^{236}Np não é fácil de preparar por que ele é produzido através do bombardeio do ^{235}U com dêuterons. O ^{235}Np também poderia ser utilizado como traçador, mas ele contém algumas impurezas de ^{237}Np . Para a determinação de ^{241}Am e frequentemente para os isótopos de Cm, o ^{243}Am é utilizado como traçador. ^{243}Am pode ser detectado por espectrometria α ou γ (Vajda e Kim, 2010; Desideri *et al.*, 2011). Embora os traçadores sejam utilizados para determinar a eficiência de detecção da medição, é necessária a recuperação química dos radionuclídeos em questão. A sua utilização pode apresentar dificuldades em alguns casos, se a amostra contém um número de radionuclídeos diferentes, e se nenhuma separação dos mesmos

tenha sido realizada, os radionuclídeos extras podem fazer o espectro alfa ficar complicado (Pollanen *et al.*, 2011).

4.10 Análise Estatística dos Dados

4.10.1 Teste *t* pareado

É um teste estatístico para definir o nível de semelhança ou diferença entre dois momentos de uma mesma amostra ou população, ao contrário do teste *t* "comum", que compara as médias e as variâncias.

Este tipo de teste é usado quando duas séries de dados forem obtidas de experimentos em que houve um emparelhamento planejado, como por exemplo, quando se quer comparar duas técnicas de quantificação que diferem apenas na fase final do método, tendo a mesma forma de preparação da amostra (Bonifácio, 2012).

Caso este valor seja menor que 0,05 (95% de confiança), rejeita-se a hipótese nula de igualdade e aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes entre si. Caso este valor seja maior que 0,05, não rejeita-se a hipótese nula de igualdade das médias. O valor de *t* é calculado pela equação (6):

$$t = \frac{\bar{d}}{\frac{S_d}{\sqrt{n}}} \quad (6)$$

Onde:

\bar{d} = média das diferenças entre os pares;

S_d = desvio padrão das diferenças;

n = número de observações.

4.10.2 p valor

O valor *p* (CPTI, 2002) é encontrado quando se aplica um teste de significância usando o aplicativo do Excel. O valor *p* é o valor de α em que há a transição entre a aceitação e a rejeição de hipótese nula (H_0). Assim:

- Se valor $p > \alpha$ = não rejeita-se H_0 ; indica que, para o α estabelecido, a diferença não é significativa.
- Se valor $p < \alpha$ = rejeita-se H_0 ; indica que, para o α estabelecido, a diferença é significativa.

Novamente será estabelecido como $\alpha = 0,05$ (95% de confiança) como valor crítico para que H_0 seja aceito ou rejeitado.

4.10.3 Regressão Linear

É a capacidade de um método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração de uma amostra, dentro de uma faixa pré-estabelecida. Matematicamente define-se a linearidade de um método a partir da análise de uma curva analítica (geralmente resultante do sinal medido em função da concentração do analito), cuja faixa é definida pela aplicação do método. Com isto obtém-se a equação da reta e os coeficientes de regressão, a partir destes o coeficiente de correlação linear (r) e a soma residual dos quadrados mínimos da regressão linear (r^2) são calculados. A equação da reta, o r e o r^2 podem ser obtidos a partir das equações (7), (8) e (9), respectivamente:

$$y = ax + b \quad (7)$$

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{(\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2)}} \quad (8)$$

$$r^2 = \frac{\sum x \cdot y - (\sum x) \cdot (\sum y)}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2] \cdot [n \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \quad (9)$$

Onde:

y = intensidade do sinal analítico;

a = coeficiente angular;

x = concentração do analito;

b = coeficiente linear;

n = número de pontos da curva.

O coeficiente de correlação (r) e a soma residual dos quadrados mínimos de regressão linear (r^2) permitem avaliar a qualidade da curva obtida. Quanto mais próximo de 1,0, menor é a dispersão dos resultados e menor a incerteza na medição em curvas ascendentes.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) recomenda que o coeficiente de correlação seja determinado pela análise de uma curva experimental analítica com no mínimo cinco concentrações diferentes e com resultado maior que 0,99 enquanto que o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) sugere que este valor seja maior que 0,90 (Benedetti, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises radioquímicas realizadas com as amostras de carvão pelos três métodos forneceram resultados que estão apresentados nas TAB. 5.1 a 5.8, agrupados por isótopo. Os rendimentos químicos estão apresentados na TAB. 5.9.

As maiores concentrações de atividade encontradas foram dos isótopos de Pu, U e Am, exceto o ^{235}U . As concentrações de Np e Cm foram baixas e em alguns casos inferiores ao LD. As concentrações de atividades do Am e Cm obtidas pelo método ECP foram discrepantes em relação aos outros dois métodos.

Na TAB. 5.9 verifica-se que os melhores rendimentos foram obtidos nos métodos TI + EC e EC. Nesses casos, o valor mínimo observado foi de 74% para U na E.C.

No caso do método ECP observou-se rendimentos satisfatórios apenas para o U, em média 69%. Para os demais elementos os rendimentos químicos variaram de 0 a 38%. O baixo rendimento do plutônio poderia ser explicado por uma falha na metodologia, na qual o elemento foi extraído em duas etapas diferentes, uma com a solução de eluição do Pu ($\text{HCl } 9 \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{KI } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e outra com a solução de eluição do U (H_2O e $\text{HCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Isto pode ser observado na FIG. 4.9. Da mesma forma, isto também justificaria o baixo rendimento químico do Am, ou seja, a solução de eluição não foi efetiva na extração. Isto pode ser evidenciado pela ausência desse elemento em todos os espectros.

TABELA 5.1 – Concentrações de atividade do isótopo ^{234}U

Amostra	^{234}U (Bq.kg $^{-1}$)	^{234}U (Bq.kg $^{-1}$)	^{234}U (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	111,0 ± 6,0	113,0 ± 11,0	165,0 ± 9,0
2	83,90 ± 6,50	71,90 ± 7,10	125,0 ± 7,0
3	173,0 ± 8,0	206,0 ± 14,0	326,0 ± 17,0
4	187,0 ± 9,0	152,0 ± 9,0	214,0 ± 10,0
5	44,60 ± 3,10	23,80 ± 2,70	38,50 ± 4,10

TABELA 5.2 - Concentrações de atividade do isótopo ^{235}U

Amostra	^{235}U (Bq.kg $^{-1}$)	^{235}U (Bq.kg $^{-1}$)	^{235}U (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	8,710 ± 1,070	11,00 ± 3,30	32,40 ± 1,60
2	6,080 ± 1,360	6,400 ± 1,950	13,00 ± 0,60
3	13,10 ± 1,20	14,00 ± 2,80	25,80 ± 1,30
4	15,60 ± 1,40	22,50 ± 2,60	12,40 ± 0,60
5	3,130 ± 0,660	3,930 ± 1,060	7,480 ± 3,570

TABELA 5.3 - Concentrações de atividade do isótopo ^{238}U

Amostra	^{238}U (Bq.kg $^{-1}$)	^{238}U (Bq.kg $^{-1}$)	^{238}U (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	76,60 ± 4,30	78,00 ± 9,40	123,0 ± 7,0
2	42,70 ± 4,10	49,30 ± 5,70	85,10 ± 5,00
3	156,0 ± 7,0	183,0 ± 13,0	303,0 ± 15,0
4	172,0 ± 8,0	120,0 ± 7,0	201,0 ± 10,0
5	6,630 ± 0,990	6,890 ± 1,440	13,60 ± 1,50

TABELA 5.4 - Concentrações de atividade do isótopo ^{237}Np

Amostra	^{237}Np (Bq.kg $^{-1}$)	^{237}Np (Bq.kg $^{-1}$)	^{237}Np (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	< 4,000	< 4,550	< 4,000
2	< 4,000	< 3,300	< 4,000
3	< 4,000	< 3,340	< 4,000
4	< 4,000	< 4,040	< 4,000
5	< 4,000	< 4,410	< 4,000

TABELA 5.5 - Concentrações de atividade do isótopo ^{238}Pu

Amostra	^{238}Pu (Bq.kg $^{-1}$)	^{238}Pu (Bq.kg $^{-1}$)	^{238}Pu (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	475,0 ± 26,0	497,0 ± 15,0	721,0 ± 47,0
2	289,0 ± 11,0	250,0 ± 10,0	261,0 ± 20,0
3	969,0 ± 32,0	913,0 ± 26,0	1,200 ± 0,040
4	1,130 ± 0,040	1,070 ± 0,030	923,0 ± 54,0
5	281,0 ± 12,0	338,0 ± 12,0	263,0 ± 15,0

TABELA 5.6 - Concentrações de atividade dos isótopos $^{239+240}\text{Pu}$

Amostra	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq.kg $^{-1}$)	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq.kg $^{-1}$)	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	2,890 ± 0,130	2,780 ± 0,070	3,840 ± 0,220
2	1,980 ± 0,060	1,720 ± 0,040	2,210 ± 0,120
3	4,580 ± 0,140	4,170 ± 0,100	5,720 ± 0,200
4	5,790 ± 0,180	5,560 ± 0,160	4,640 ± 0,240
5	1,130 ± 0,040	1,400 ± 0,040	1,100 ± 0,050

TABELA 5.7 - Concentrações de atividade do isótopo ^{241}Am

Amostra	^{241}Am (Bq.kg $^{-1}$)	^{241}Am (Bq.kg $^{-1}$)	^{241}Am (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	642,0 ± 23,0	711,0 ± 27,0	1,150 ± 0,310
2	545,0 ± 20,0	514,0 ± 24,0	< 625,0
3	1,090 ± 0,040	1,160 ± 0,050	1,160 ± 0,150
4	905,0 ± 46,0	877,0 ± 40,0	628,0 ± 143,0
5	140,0 ± 6,0	213,0 ± 10,0	935,0 ± 309,0

TABELA 5.8 - Concentrações de atividade dos isótopos $^{243+244}\text{Cm}$

Amostra	$^{243+244}\text{Cm}$ (Bq.kg $^{-1}$)	$^{243+244}\text{Cm}$ (Bq.kg $^{-1}$)	$^{243+244}\text{Cm}$ (Bq.kg $^{-1}$)
	TI + EC	EC	ECP
1	2,240 ± 0,530	1,240 ± 0,510	< 30,10
2	5,320 ± 0,830	2,640 ± 1,080	< 660,0
3	5,120 ± 0,760	11,70 ± 2,10	< 6,930
4	5,750 ± 1,380	9,260 ± 1,890	< 43,30
5	0,580 ± 0,260	6,560 ± 1,260	< 44,30

TABELA 5.9 – Rendimentos químicos: U, Np, Pu, Am e Cm nas amostras de carvão para os três métodos

Amostra	Método	U (%)	Pu (%)	Am/Cm (%)	Np (%)
1	TI + EC	100	87	93	87
	EC	84	100	99	100
	ECP	67	13	1	4
2	TI + EC	100	94	90	94
	EC	74	100	92	100
	ECP	74	15	0	3
3	TI + EC	100	82	100	82
	EC	100	97	87	97
	ECP	51	38	4	2
4	TI + EC	100	76	92	76
	EC	94	89	100	89
	ECP	78	15	1	1
5	TI + EC	100	80	95	80
	EC	80	85	95	85
	ECP	74	25	1	3

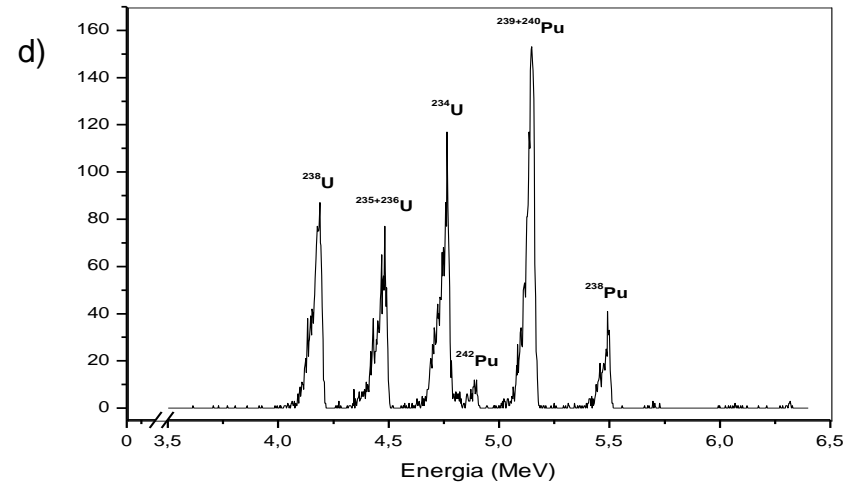
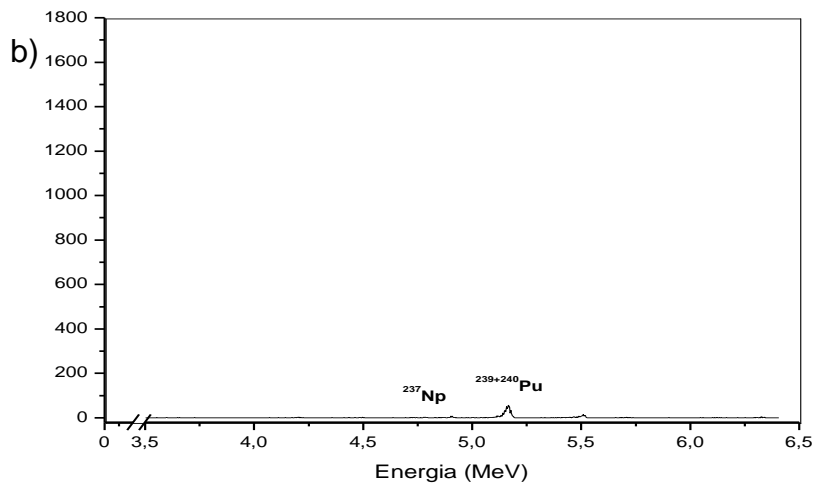
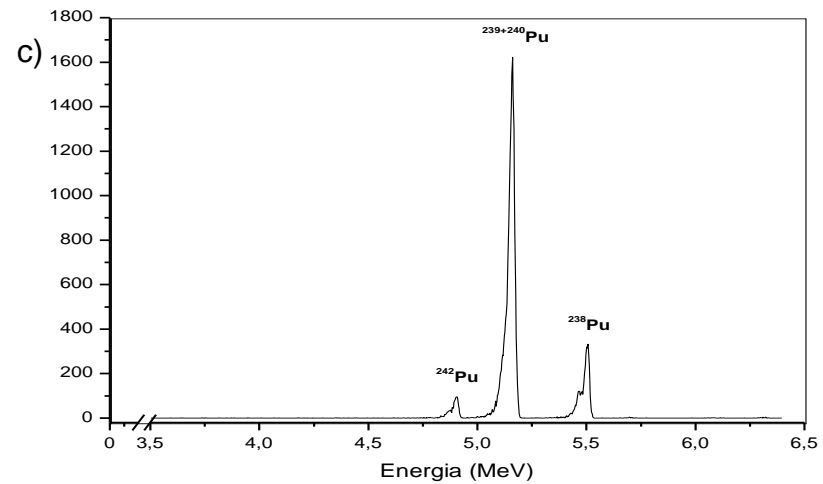
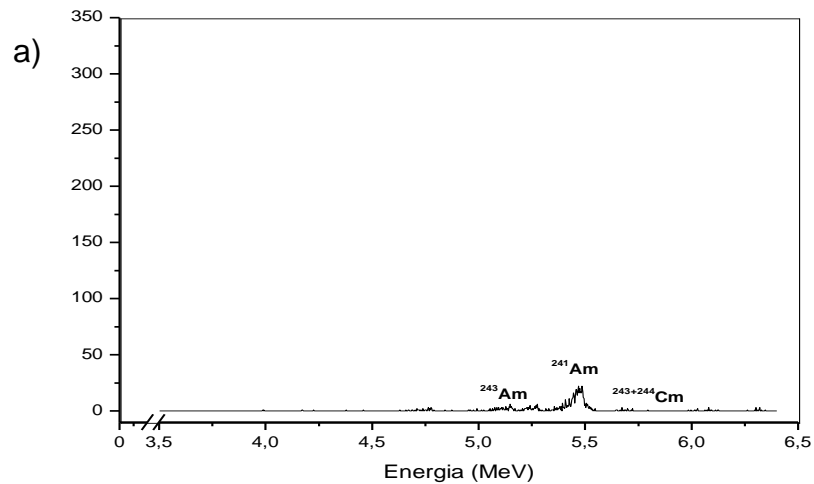


FIGURA 4.9 – Espectros alfa do método ECP, com um tempo de contagem de 200040,0 s para os isótopos de:
 a) Am e Cm, b) Np, c) Pu e d) U

Comparando-se os resultados de rendimentos químicos obtidos nos três métodos com a literatura, observa-se que apenas o ECP não apresentou rendimentos significativos. Neste caso, os rendimentos foram muito baixos, exceto para o U, no qual foi observado 69%, o único comparável com o da literatura, 64% obtido por Desideri *et al.* (2011). Já na metodologia TI + EC utilizada por Rodríguez *et al.* (1977), os resultados para Pu e Am foram de 90% e 80% respectivamente, ou seja, muito próximos dos valores observados neste trabalho, 84% (Pu) e 94% (Am). Na metodologia EC da ASTM-C1561-10 (2010), os valores também foram muito próximos, 103% (U) e 98% (Pu), contra 86% (U) e 94% (Pu).

Os baixos valores de rendimentos químicos observados no ECP para Pu (21%), Np (3%) e Am (1%) podem ser explicados pela diferença no tipo de polímero empregado, que foi diferente do indicado na literatura porque o produto não está disponível no Brasil, segundo o próprio fabricante. Os três métodos foram analisados estatisticamente pelo Teste *t* – *Student*, nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados. As TAB. 5.10 a 5.13 apresentam os p-valores obtidos.

Foram observados p-valores inferiores a 0,05, ou seja, aceitando-se a hipótese de diferença das médias, apenas para os métodos EC e ECP para ^{234}U e ^{238}U , TI + EC e EC para $^{239+240}\text{Pu}$ e ECP e EC para ^{237}Np . Este resultado pode ser decorrente da perda de aderência ocasionada pelos elevados desvios obtidos pelo método ECP. Desta forma, a análise dos dados por regressão linear com os isótopos agrupados representaria melhor o conjunto de dados.

As FIG. 5.1 a 5.3 mostram a representação gráfica das regressões lineares obtidas por comparação entre os métodos.

TABELA 5.10 - p - valores para os isótopos de U obtidos a partir da aplicação do Teste t – *Student*, nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados

Isótopo	Métodos	TI + EC	EC	ECP
²³⁴ U	TI + EC		0,59	
	EC			0,02
	ECP	0,11		
²³⁵ U	TI + EC		0,13	
	EC			0,27
	ECP	0,12		
²³⁸ U	TI + EC		0,81	
	EC			0,04
	ECP	0,09		

TABELA 5.11 - p - valores para o ²³⁷Np obtidos a partir da aplicação do Teste t – *Student*, nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados

Isótopo	Métodos	TI + EC	EC	ECP
²³⁷ Np	TI + EC		0,79	
	EC			0,00
	ECP	0,00		

TABELA 5.12 - p - valores para os isótopos de Pu obtidos a partir da aplicação do Teste t – *Student*, nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados

Isótopo	Métodos	TI + EC	EC	ECP
²³⁸ Pu	TI + EC		0,56	
	EC			0,53
	ECP	0,63		
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	TI + EC		0,04	
	EC			0,38
	ECP	0,60		

TABELA 5.13 - p - valores para os isótopos de Cm e ²⁴¹Am obtidos a partir da aplicação do Teste t – *Student*, nível de confiança de 95%, dados pareados, isótopos isolados

Isótopo	Métodos	TI + EC	EC	ECP
²⁴¹ Am	TI + EC		0,28	
	EC			0,29
	ECP	0,28		
²⁴³⁺²⁴⁴ Cm	TI + EC		0,25	
	EC			0,36
	ECP	0,28		

Os resultados da regressão linear indicam que os três métodos apresentam elevado grau de correlação ($r > 0,90$). No entanto, maior grau foi observado entre os métodos TI + EC e EC ($r = 0,99$), indicando que seus resultados não apresentam diferenças significativas. Quando comparados com o ECP, verifica-se que o grau de correlação diminuiu (para 0,92 e 0,93),

demonstrando que esse método forneceu resultados diferentes dos outros dois métodos.

Para validar as metodologias, foram utilizados dois materiais de referência, o IAEA-368 (Radionuclídeos no Sedimento do Oceano Pacífico) para os métodos TI + EC e EC e o IAEA-135 (Radionuclídeos no Sedimento do Mar da Irlanda) para o método ECP. Apesar de não possuírem a mesma matriz que a das amostras, eles foram adotados por conterem a maioria dos radioisótopos de interesse, sendo eles ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ e ^{241}Am .

A presença de silício dificultou a dissolução dos sedimentos, que somente foi possível com a adição de água régia (1 HNO_3 : 3 HCl). Os resultados obtidos com os dois materiais de referência e os rendimentos químicos estão apresentados nas TAB. 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente.

Comparando-se os métodos TI + EC e EC, observa-se que, apesar das diferenças entre as recuperações químicas, a correção foi efetuada e não houve diferença significativa nas concentrações de atividades dos elementos, demonstrando que a aplicação da técnica por EC é viável para determinação dos isótopos de U, Pu e Am assim como a técnica por TI + EC. Por outro lado, o ECP parece não ser uma opção viável de análise, pois as concentrações obtidas foram inferiores ao limite de detecção, exceto para os isótopos de ^{234}U e ^{238}U .

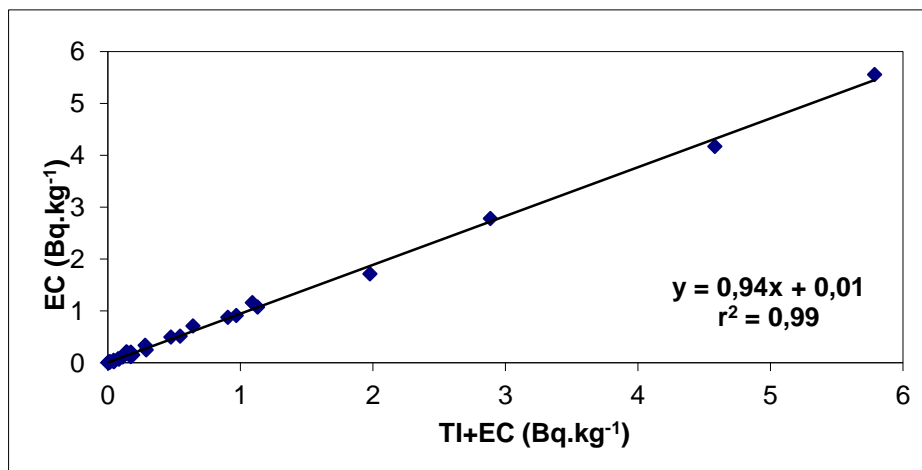


FIGURA 5.1 – Regressão linear entre os métodos EC e TI + EC

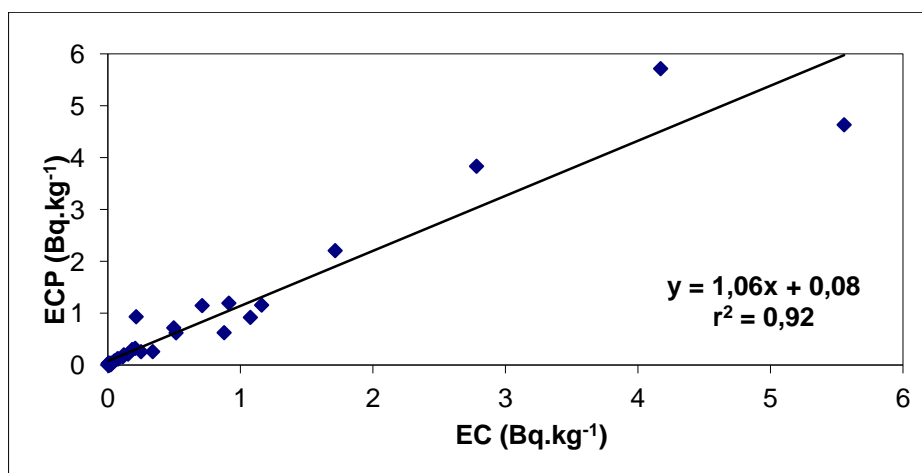


FIGURA 5.2 – Regressão linear entre os métodos ECP e EC

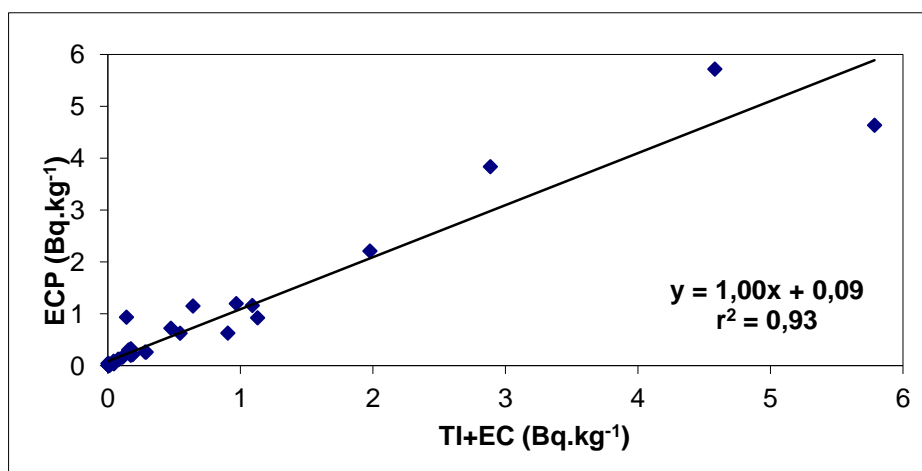


FIGURA 5.3 – Regressão linear entre os métodos ECP e TI + EC

TABELA 5.14 - Resultados das análises de ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ e ^{241}Am pelos métodos TI + EC e EC e os valores de referência (IAEA-368)

Método	Atividade (Bq.kg^{-1})					
	^{234}U	^{235}U	^{238}U	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
TI+EC	44,00 ± 2,00	1,700 ± 0,100	34,00 ± 2,00	8,400 ± 0,400	36,00 ± 2,00	1,500 ± 0,200
EC	35,00 ± 1,00	1,600 ± 0,100	30,00 ± 1,00	7,900 ± 0,600	35,00 ± 2,00	1,700 ± 0,200
Mat.Ref.	36,00	1,900	31,00	8,500	31,00	1,300
IAEA-368	21,00 – 45,00	1,600 – 2,600	25,00 – 33,00	7,600 – 8,900	29,00 – 34,00	1,200 – 1,500

TABELA 5.15 - Resultados da análise de ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ e ^{241}Am pelo método ECP e os valores de referência (IAEA-135)

Método	Atividade (Bq.kg^{-1})					
	^{234}U	^{235}U	^{238}U	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
ECP	33,00 ± 4,00	< 0,660	35,00 ± 4,00	< 21,00	< 15,00	< 9,600
Mat.Ref.	28,00	1,000	30,00	43,00	210,0	320,0
IAEA-135	21,00 – 32,00	0,600 – 1,300	27,00 – 36,00	42,00 – 45,00	200,0 – 230,0	310,0 – 320,0

TABELA 5.16 - Rendimentos químicos das análises com os materiais de referência

Método	U (%)	Pu (%)	Am (%)
TI + EC	100	90	84
EC	87	35	48
ECP	11	1	1

Todos os rejeitos líquidos, radioativos ou não, gerados durante as análises realizadas foram coletados e devidamente tratados. O volume final de rejeito radioativo de cada análise foi medido e os valores médios observados foram 383, 230 e 55 mL para os métodos TI + EC, EC e ECP, respectivamente. O método por EC apresentou um volume de rejeito menor do que o TI + EC, o que o torna um método mais econômico e ambientalmente viável. Quanto ao tempo de análise, não foi observada uma redução significativa. De um modo geral, observou-se que o método por EC foi mais prático, pois foram empregados volumes de reagentes menores com concentrações reduzidas.

Para avaliação do custo de análise, conforme a TAB. 5.17 não foram levados em consideração o custo e manutenção dos equipamentos, consumo de energia elétrica, vidraria e regeneração das colunas.

TABELA 5.17 - Custo por análise referente a cada método

Reagentes	TI + EC (\$)	EC (\$)	ECP (\$)
Ác. Ox. - HCl 1 mol.L ⁻¹		R\$ 0,39	
Ác. Ox. 0,03 mol.L ⁻¹ - HCl 1 mol.L ⁻¹			R\$ 0,25
Ác. Ox. - HNO ₃ 2 mol.L ⁻¹		R\$ 4,00	
Clorid. Hidroxilamina (g)	R\$ 0,37		
HCl 37% PA	R\$ 36,55		
HCl 0,01 mol.L ⁻¹	R\$ 0,08		
HCl 0,5 mol.L ⁻¹	R\$ 1,14		R\$ 0,32
HCl 1,5 mol.L ⁻¹		R\$ 1,33	
HCl 4 mol.L ⁻¹		R\$ 1,01	
HCl 9 mol.L ⁻¹	R\$ 2,27	R\$ 2,27	R\$ 7,39
HCl 9 mol.L ⁻¹ - HNO ₃ 0,05 mol.L ⁻¹			R\$ 2,28
HCl 9 mol.L ⁻¹ - KI 0,05 mol.L ⁻¹			R\$ 1,81
HClO ₄ 69-72% PA	R\$ 2,19	R\$ 2,19	R\$ 1,10
HF 48% PA	R\$ 5,90	R\$ 5,90	R\$ 2,95
HNO ₃ 65% PA	R\$ 22,78	R\$ 22,78	R\$ 11,39
HNO ₃ 0,05 mol.L ⁻¹	R\$ 0,37		
HNO ₃ 2 mol.L ⁻¹		R\$ 1,00	
HNO ₃ 3 mol.L ⁻¹	R\$ 5,98	R\$ 2,99	
HNO ₃ 8 mol.L ⁻¹	R\$ 37,84		
H ₂ O ₂ 30% PA	R\$ 0,64	R\$ 0,64	R\$ 0,32
H ₂ SO ₄ 95-97% PA			R\$ 1,37
H ₂ SO ₄ 1:9			R\$ 0,03
H ₂ SO ₄ 3 mol.L ⁻¹	R\$ 0,04	R\$ 0,04	
NaNO ₂ (g)	R\$ 0,01		
NaNO ₂ 100 mg.mL ⁻¹		R\$ 0,01	
NH ₃			R\$ 0,08
NH ₃ 1:9			R\$ 0,01
NH ₄ OH 28% PA	R\$ 0,03	R\$ 0,03	
Oxalato de am. 0,1 mol.L ⁻¹		R\$ 0,03	
Polietileno microp-TNOA (g)			R\$ 0,01

Reagentes	TI + EC (\$)	EC (\$)	ECP (\$)
Resina Dowex 1x2	R\$ 46,68		
Resina Tru	R\$ 67,07	R\$ 67,07	
Resina Uteva	R\$ 55,89	R\$ 55,89	
Sol. de ác. ascórbico saturado		R\$ 0,15	
Solução de Fe 10 mg.mL ⁻¹		R\$ 0,03	
Sol. ind. azul de timol 0,1%	R\$ 0,01	R\$ 0,01	
Sol. ind. vermelho de metila 0,2%			R\$ 0,01
Solução padrão de ²⁴³ Am	R\$ 320,00	R\$ 320,00	R\$ 160,00
Solução padrão de ²³⁶ Pu	R\$ 160,00	R\$ 160,00	
Solução padrão de ²⁴² Pu	R\$ 160,00	R\$ 160,00	R\$ 160,00
Solução padrão de ²³² U	R\$ 160,00	R\$ 160,00	
Solução padrão de ²³⁶ U			R\$ 160,00
Sulfato de amônia 0,8 mol.L ⁻¹	R\$ 0,01	R\$ 0,01	
Custo Total	R\$ 1.085,83	R\$ 967,73	R\$ 509,30

Para calcular o volume de rejeitos radioativos gerados, foram consideradas todas as etapas desde a dissolução da amostra até eletrodeposição, como está apresentado na TAB. 5.18.

TABELA 5.18 - Parâmetros utilizados na definição do método radioanalítico

	TI + EC	EC	ECP
RQ (%)	76 – 100	74 - 100	0 - 78
Tempo de análise (dias)	6,9	6,5	6,6
Rejeito radioativo (mL)	383	230	55
Custo/amostra (R\$)	R\$ 1.085,83	R\$ 967,73	R\$ 509,30

O tempo de análise foi igual para os três métodos, cerca de 7 dias. O volume de rejeito radioativo gerado pelo método TI + EC foi aproximadamente 67% superior quando comparado com o volume gerado pelo EC. Em termos de custo, foram 12% superior em relação ao EC. O método ECP gerou um volume

de rejeito menor em relação aos outros dois métodos e seu custo de análise também foi inferior. No entanto, esse método não pode ser considerado, pois já foi demonstrado que é estatisticamente diferente dos demais. Estes resultados sugerem que o método EC é o mais eficiente para a determinação do U, Np, Pu, Am e Cm presentes em rejeitos radioativos.

6 CONCLUSÕES

Três técnicas de separação para a determinação de isótopos de U, Np, Pu, Am e Cm usando *Dowex 1 x 2*, produzida pela *Sigma-Aldrich*, resinas TRU e UTEVA, produzidas pela *Eichrom Technologies* e Polímero microporoso produzido pela *ICO Polymers*, foram testados e comparados. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

1. O tempo de análise dispendido nos três métodos foi igual, aproximadamente sete dias;
2. O método ECP foi adequado apenas para a análise do U;
3. Os métodos TI + EC e EC fornecem resultados estatisticamente semelhantes;
4. Os métodos TI + EC e EC foram validados com o material de referência;
5. Não foi possível aplicar uma metodologia sequencial por vários motivos já mencionados anteriormente, como os interferentes;
6. Todo o rejeito radioativo gerado durante o trabalho foi devidamente tratado;
7. O método EC é o mais adequado para a determinação dos elementos escolhidos por gerar o menor volume de rejeito radioativo e por ser de menor custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADYA, V. C.; SENGUPTA, A.; DHAWALE, B. A.; RAJESWARI, B.; THULASIDAS, S. K.; GODBOLE, S. V. Recovery of americium from analytical solid waste containing large amounts of uranium, plutonium and silver. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 291, p. 843-848, 2012.

AGEYEV, V. A.; ODINTSOV, O. O.; SAJENIOUK, A. D. Routine radiochemical method for the determination of ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 264, n. 2, p. 337-342, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Determination of plutonium and neptunium in uranium hexafluoride and U-rich matrix by alpha spectrometry*. Nov. 17, 2010 (ASTM Std - C1561-10).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for radiochemical determination of plutonium in soil by alpha spectrometry*. Nov. 30, 1995 (ASTM Std - C1001-90).

AMPHLETT, C. B. *Treatment and disposal of radioactive wastes*. International series of monographs on nuclear energy. Division V, v. 2, Pergamon Press, London, 1961.

BENEDETTI, S. *Avaliação do teor de carbono orgânico total na qualidade da água: aplicação na radiofarmácia*. 2012. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BONIFÁCIO, L. R. *Controle Estatístico de Processo* – Eng. Produção – Parte III – Teste de Hipótese, São João da Boa Vista, 2012.

CANBERRA Industries. “Espectrometria Alfa.” Disponível em: <<http://www.canberra.com/products/696.asp>> Acesso em: 04 nov. 2011.

CHEN, Q.; DAHLGAARD, H.; NIELSEN, S. P.; AARKROG, A. ^{242}Pu as tracer for simultaneous determination of ^{237}Np and $^{239,240}\text{Pu}$ in environmental samples. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 253, n. 3, p. 451-458, 2002.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA. **Curso regional de capacitación sobre gestión de residuos radioactivos de baja actividad**. Novembro, Argentina, 1994.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas**. Brasil, 1985 (CNEN-NE - 6.05).

CPTI Tecnologia e Desenvolvimento. **Técnicas Estatísticas para Validação de Métodos Analíticos**. Agosto – São Paulo, 2002.

DAS, S. K., KEDARI, C. Z., SHINDE, S. S., GHOSH, S., JAMBUNATHAN, U. Performance of immobilized *Saccharomyces Cerevisiae* in the removal of long lived radionuclides from aqueous nitrate solutions. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 253, n. 2, p. 235-240, 2002.

DESIDERI, D.; FEDUZI, L.; MELI, A. M.; ROSELLI, C. Sequential determination of Am, Cm, Pu, Np and U by extraction chromatography. **J. Microchemical**, v. 97, p. 264-268, 2011.

DIODATI, M. J.; SARTORI, M. F. ^{239}Np as a tracer of ^{237}Np in effluent samples and low level nuclear waste. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 272, n. 1, p. 11-15, 2007.

DORFNER, K. **Ion exchangers: Properties and applications**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1972.

DULANSKÁ, S.; REMENEC, B.; DURKOT, E.; GALANDA, D.; MÁTEL, L. Determination of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu isotopes in soil samples using molecular recognition technology product AnaLig Pu-02 gel. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 293, p. 847-850, 2012a.

DULANSKÁ, S.; REMENEC, B.; MÁTEL, L.; DURKOT, E. Rapid determination of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{90}Sr in radioactive waste using combined SPE sorbents AnaLig Pu-02, AnaLig Sr-01 and TRU Resin. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 293, p. 81-85, 2012b.

EICHROM Technologies, Inc. "Extração cromatográfica." Disponível em: <<http://www.eichrom.com/products>> Acesso em: 04 nov. 2011.

GASCÓN, J. L.; ACENA, M. L.; SUÁREZ, J. A.; RODRIGUÉZ, M. Radiochemical methods for the determination of plutonium, americium and curium in typical waste streams. *J. Alloys and Compounds*, v. 213 e 214, p. 557-559, 1994.

GRAHEK, Z.; NODILO, M. Continuous separation of Sr, Y and some actinides by mixed solvent anion exchange and determination of $^{89,90}\text{Sr}$, $^{238,239}\text{Pu}$ and ^{241}Am in soil and vegetation samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 293, n. 3, p. 815-827, 2012.

HARRIS, F. J. P.; LIU, Z.; SUENAGA, K. Imaging the atomic structure of activated carbono. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 20, p. 1-5, 2008.

HIROMOTO, G.; DELLAMANO, J. C.; MARUMO, J. T.; ENDO, L. S.; VICENTE, R.; HIRAYAMA, T. *Introdução à gerência de rejeitos radioativos*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Departamento de Rejeitos Radioativos, 1999.

HORWITZ, E. P.; CHIARIZIA, R. M.; DIETZ, M. L.; DIAMOND, H.; NELSON, D. Separation and pre-concentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta*, v. 281, p. 361-372, 1993.

HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; CHIARIZIA, R. M.; DIAMOND, H.; MAXWELL, S. L.; NELSON, M. R. Separation and pre-concentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta*, v. 310, p. 63-78, 1995.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. (Folheto fornecido aos visitantes para visitas técnicas). *Reator IEA-R1*. Divisão de Comunicação Social, IPEN. São Paulo, 2002.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES – IPEN. Disponível em: <https://www.ipen.br/sitio/>. Acesso em: 13 mar. 2012.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Conditioning of low-and intermediate-level radioactive wastes*. Vienna, 1983a (TECDOC, 222).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Curso regional de capacitacion sobre gestion de desechos radioactivos: Enfoque sistematico integrado.** Setembro, Espanha, 1995.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Handling and storage of conditioned high-level wastes.** Vienna, 1983b (TECDOC, 229).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Interregional training course on management of radioactive waste.** Outubro, Alemanha, 1987.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Radioactive waste management – An IAEA source book.** Vienna, 1992.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Radioactive waste management glossary.** 2^a ed. Vienna, 1988 (TECDOC, 447).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Treatment of low-and intermediate-level liquid radioactive wastes.** Vienna, 1984 (TECDOC, 236).

ISIKI, V. L. K. **Avaliação do cimento Portland como matriz de imobilização de carvão ativo proveniente do reator de pesquisa do IPEN-CNEN/SP.** Dissertação (Acadêmica) - Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, 2003.

KASTNER, G. F.; FERREIRA, A. V.; MIRAGLIA, F. G.; SILVA, A. J. A.; MONTEIRO, R. P. G. Determinação de ²³⁵U e ²³⁸U em rejeitos de atividades baixas e médias provenientes de centrais nucleares de potência. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 16, p. 1-5, 2010.

KEKKI, T.; TIITTA, A. **Evaluation of the radioactive waste characterization at the Olkiluoto nuclear power plant.** STUK-YTO-TR 162. Helsinki, 2000.

KORKISCH, J. **Handbook of Ion exchange resins: Their applicability to inorganic analytical chemistry.** Florida: CRC Press. v. I and II, 1989.

KORKISCH, J. **Modern methods for the separation of rarer metals.** New York: Pergamon Press, 1969.

KUMAR, R.; YADAV, R. J.; RAO, D. D. Separation and determination of ²⁴¹Am in urine samples from radiation workers using PC88-A and alpha spectrometry. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 289, p. 451-454, 2011.

LA ROSA, J. J.; COOPER, E. L.; GHODS-ESPHAHANI, A.; JANSTA, V.; MAKAREWICZ, M.; SHAWKY, S.; VAJDA, N. Radiochemical methods used by the IAEA's laboratories at Seibersdorf for the determination of ^{90}Sr , ^{144}Ce and Pu radionuclides in environmental samples collected for the international Chernobyl project. ***Journal of Environmental Radioactivity.***, v. 17, p. 183-209, 1992.

LEE, M. H.; JUNG, E. C.; KIM, W. H.; JEE, K. Y. Sequential separation of the actinides in environmental and radioactive waste samples. ***J. Alloys and Compounds.***, v. 444 e 445, p. 544-549, 2007.

LEE, S. H.; LA ROSA, J.; GASTAUD, J.; POVINEC, P. P. The development of sequential separation methods for the analysis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 263, n. 2, p. 419-425, 2005.

LETHO, J.; HOU, X. ***Chemistry and analysis of radionuclides: Laboratory techniques and methodology.*** WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2011.

MAITI, C. T.; KAYE, H. J.; KOZELISKY, E. A. Sequential separation of Pu, Np, U and Am from highly radioactive Hanford waste by ion exchange methods. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 161, n. 2, p. 533-540, 1992.

MAXWELL, S. L.; CULLIGAN, B. K.; KELSEY-WALL, A.; SHAW, P. J. Rapid determination of actinides in emergency food samples. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 292, p. 339-347, 2012.

MAXWELL, S. L. Rapid method for determination of plutonium, americium and curium in large soil samples. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 275, n. 2, p. 395-402, 2008.

MELLADO, J.; LLAURADÓ, M.; RAURET, G. Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography. ***Anal. Chim. Acta.***, v. 443, p. 81-90, 2001.

MICHEL, H.; BARCI-FUNEL, G.; DALMASSO, J.; ARDISSON, G. One step ion exchange process for the radiochemical separation of americium, plutonium and neptunium in sediments. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 240, n. 2, p. 467-470, 1999.

MORENO, J.; VAJDA, N.; DANESI, P. R.; LAROSA, J. J.; ZEILLER, E.; SINOJMERI, M. Combined procedure for the determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu
CHEN, Q.; DAHLGAARD, H.; NIELSEN, S. P.; AARKROG, A. ^{242}Pu as tracer for radionuclides in soil samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 226, n. 1 e 2, p. 279-284, 1997.

MURALI, M. S.; BHATTACHARAYYA, A.; RAUT, D. R.; KAR, A. S.; TOMAR, B. S.; MANCHANDA, V. K. Characterization of high level waste for minor actinides by chemical separation and alpha spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 294, n. 1, p. 149-153, 2011.

NOVIKOV, P. A.; MALIKOV, A. D.; VINOKUROV, E. S.; KAZINSKAYA, E. I.; GORYACHENKOVA, A. T.; MYASOEDOV, F. B. Concentration of neptunium from the ground waters of the Karachai lake contamination area. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 289, p. 431-436, 2011.

OSVÁTH, Sz.; VAJDA, N.; MOLNÁR, Zs. Development of a complex method for the determination of actinoides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 281, n. 3, p. 461-465, 2009.

OSVÁTH, Sz.; VAJDA, N.; MOLNÁR, Zs.; SZÉLES, É.; STEFÁNKA, Zs. Determination of ^{237}Np , ^{93}Zr and other long-lived radionuclides in medium and low level radioactive waste samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 286, n. 3, p. 675-680, 2010.

PAYNE, R. F.; CLARK, S. B.; ELLISTON, J. T. Radioanalytical approach to determine ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu and ^{241}Am in soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 277, n. 1, p. 269-274, 2008.

PEREIRA, M. H. C.; SARKIS, J. E. S.; HORTELLANI, M. A.; NASCIMENTO, M. R. L. *Determinação de urânio em água do mar por meio da técnica de diluição isotópica e HR-ICPMS*. International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2009. Rio de Janeiro, September, 27 to October 2, 2009.

POLLANEN, R.; SIISKONEN, T.; IHANTOLA, S.; TOIVONEN, H.; PELIKAN, A.; INN, K.; ROSA, J. L.; BENE, B. Activity determination without tracers in high-resolution alpha-particle spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 290, p. 551-555, 2011.

PULHANI, V. A.; DAFAUTI, S.; HEGDE, A. G. Separation of uranium from iron in ground water samples using ion exchange resins. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, DOI 10.1007/s10967-011-1582-0, 2011.

REIS JR., A. S.; TEMBA, E. S. C.; KASTNER, G. F.; MONTEIRO, R. P. G. Combined procedure using radiochemical separation of plutonium, americium and uranium radionuclides for alpha-spectrometry. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 287, p. 567-572, 2010.

RODRÍGUEZ, M.; GASCÓN, J. L.; SUÁREZ, J. A. Study of the interferences in the determination of Pu, Am and Cm in radioactive waste by extraction chromatography. **Talanta**, v. 45, p. 181-187, 1997.

SALMINEN, S. **Development of analytical methods for the separation of plutonium, americium, curium and neptunium from environmental samples.** Dissertação (Mestrado) – University of Helsinki, Finland, 2009.

SAMUELSON, O. **Ion exchange separations in analytical chemistry.** Stockholm: Almquist and Wiksell, v. 96, 5^a ed. New York, 1963.

SANTOS, S. J.; TEIXEIRA, G. S. L.; SANTOS, L. N. W.; LEMOS, A. V.; GODOY, J. M.; FERREIRA, C. L. S. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: An overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, p. 143-156, 2010.

SENGUPTA, A.; ADYA, V. C.; MOHAPATRA, P. K.; GODBOLE, S. V.; MANCHANDA, V. K. Separation and purification of americium from analytical waste solutions. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 283, p. 777-783, 2010.

SHENOY, S. N.; VERMA, A.; KUMAR, A. S.; PANDEY, S.; KUMAR, D. S.; REDDY, R. V. A. A comparative analysis of uranium in potable waters using laser fluorimetry and ICPMS techniques. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, DOI 10.1007/s10967-012-1705-2, 2012.

SHIMADA, A.; HARAGA, T.; HOSHI, A.; KAMEO, Y.; NAKASHIMA, M.; TAKAHASHI, K. Analysis of Th, U, Pu, and Am in radioactive metal waste using extraction chromatography. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 286, n. 3, p. 765-770, 2010.

SHREVE, N. R.; BRINK Jr., J. A. **Indústrias de processos químicos.** 4^a ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois. Carvão industrial, Cap. 8, p. 106-121, 1980.

SILVA, R. E.; ISIKI, V. L. K.; GOES, M. M.; POTIENS JR, A.; DELLAMANO, J. C.; VICENTE, R. **Characterization of radioactive wastes-spent ion-exchange resins and charcoal filter beds.** International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2009. Rio de Janeiro, September, 27 to October 2, 2009.

SUSLOVA, G. K.; KHOKHRYAKOV, F. V.; SOKOLOVA, B. A.; MILLER, C. S. ^{238}Pu : A review of the biokinetics, dosimetry, and implications for human exposures. *Health Physics*, v. 102, n. 3, p. 251-262, 2012.

TADDEI, M. H. T. *Comunicação pessoal*. Dezembro, 2009.

TADDEI, M. H. T.; MARUMO, J. T.; TERREMOTO, L. A. A.; VICENTE, R. **Characterization of radioactive spent ion-exchange resins**. WM 2011 Conference – Phoenix, AZ, February, 27 to March 3, 2011.

TAVCAR, P.; BENEDIK, L. Determination of actinides and ^{90}Sr in spent ion exchange resins. *Radiochim. Acta.*, v. 93, p. 623-625, 2005.

TOLGYESI, S.; GRESITS, I.; PAST, T.; SZABÓ, L.; VOLENT, G.; PINTÉR, T. Determination of alpha-emitting isotopes in radioactive wastes of nuclear power plant paks. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 254, n. 2, p. 357-361, 2002.

TAVCAR, P.; SMODIS, B.; BENEDIK, L. Radiological characterization of low- and intermediate – level radioactive wastes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 273, n. 3, p. 593-596, 2007.

US NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Licensing requirements for land disposal of radioactive waste**. Code of Federal Regulations, Title 10, Part 61, Federal Register, 47, p. 57446, December, 1982.

VAJDA, N.; KIM, C. K. Determination of ^{241}Am isotope: A review of analytical methodology. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 284, p. 341-366, 2010.

YANG, D.; ZHU, Y.; JIAO, R. Determination of Np, Pu and Am in high level radioactive waste with extraction-liquid scintillation counting. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 183, n. 2, p. 245-260, 1994.