

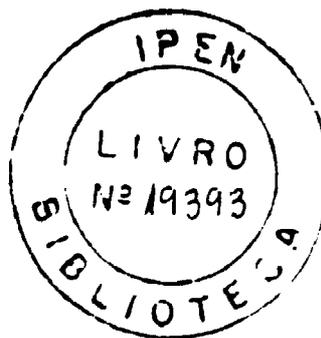
BR 9107164

INIS-BR-265

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E SUAS RAZÕES ISOTÓPICAS
EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

MARLENE SOTTO-MAYOR FLUES SZELES



Orientador : Dra. Barbara Mazzilli

SÃO PAULO

1990

AGRADECIMENTOS

A Dra Barbara P.Mazzilli, orientadora deste trabalho, pela dedicação e apoio.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN , pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Dr. Laércio A.A.Vinhas, diretor de Segurança Nuclear pela compreensão e estímulo.

A Dra. Brigitte R.S.Pecoquillo, chefe da Divisão de Monitoração Ambiental pelos esclarecimentos.

A Sra. Dolores B.Pisani pela organização das referências bibliográficas.

A Sra. Celina L.Duarte pelas discussões e sugestões.

Aos Amigos pelo incentivo e colaboração.

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E SUAS RAZÕES ISOTÓPICAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

MARLENE SOTTO-MAYOR FLUES SZELES

RESUMO

No presente trabalho desenvolveu-se um método para a determinação de urânio e de suas razões isotópicas ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) como parte de um contexto geral de programas de controle ambiental de usinas de enriquecimento de urânio.

O método proposto utiliza a técnica de espectrometria alfa após um processo de purificação da amostra por troca iônica. O rendimento global obtido foi de $(91 \pm 5)\%$ com uma precisão de 5% e uma exatidão de 8% e um limite inferior de detecção de $7,9 \times 10^{-4}\text{Bq}$.

A determinação de urânio na presença de altas concentrações de ferro, elemento interferente presente em amostras ambientais, em particular solo e sedimento, também foi estudada, tendo sido obtidos resultados satisfatórios para amostras artificiais contendo ferro e urânio na proporção de 1000:1.

DETERMINATION OF URANIUM AND ITS ISOTOPIC RATIOS
IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

MARLENE SOTTO-MAYOR FLUES SZELES

ABSTRACT

A method for the determination of uranium and its isotopic ratios ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) is established in the present work. The method can be applied in environmental monitoring programs of uranium enrichment facilities.

The proposed method is based on the alpha spectrometry technique which is applied after a purification of the sample by using an ionic exchange resin. The total yield achieved was (91 ± 5)% with a precision of 5%, an accuracy of 8% and a lower limit of detection of $7,9 \times 10^{-4}\text{Bq}$.

The uranium determination in samples containing high concentration of iron, which is an interfering element present in environmental samples, particularly in soil and sediment, was also studied. The results obtained by using artificial samples containing iron and uranium in the ratio 1000:1, were considered satisfactory.

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E SUAS RAZÕES

ISOTÓPICAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1	<u>Radioatividade Ambiental</u>	1
1.1.1	Radioatividade Natural.....	3
1.1.2	Fontes Poluidoras.....	4
1.1.2.1	Radiação gerada pelo homem proveniente de fontes naturais.....	4
1.1.2.2	Radiação gerada pelo homem proveniente de fontes artificiais.....	4
1.1.2.3	Explosões Nucleares - " Fall - out ".....	7
1.1.3	Comportamento dos Radionuclídeos no Ecossistema...7	
1.1.3.1	Processo de Transporte Geral.....	8
1.1.3.2	Comportamento de Radionuclídeos Específicos...9	
1.2	<u>Princípios de Proteção Radiológica</u>	12
1.2.1	Objetivos da Proteção Radiológica.....	12
1.2.2	Sistema de Limitação de Dose.....	13
1.3	<u>Definição dos Programas de Monitoração Ambiental</u>	16
1.3.1	Programa de Monitoração Pré-Operacional.....	17
1.3.2	Programa de Monitoração Ambiental Operacional....	18
1.4	<u>Objetivo do Presente Trabalho</u>	20

CAPÍTULO 2 - MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO

2.1 <u>Considerações Gerais sobre o Urânio</u>	21
2.1.1 Propriedades Físicas.....	21
2.1.2 Propriedades Químicas.....	22
2.1.3 Importância do Urânio sob o Ponto de Vista Radiotóxicológico.....	25
2.2 <u>Considerações Gerais sobre Métodos Analíticos para Determinação de Urânio</u>	28
2.2.1 Métodos Analíticos Estudados.....	31
2.2.2 Método Analítico Proposto.....	33
2.3 <u>Equipamentos , Materiais e Reagentes</u>	38
2.3.1 Equipamentos e Materiais.....	38
2.3.2 Reagentes e Soluções.....	39

CAPÍTULO 3 - Dados Experimentais

3.1 Determinação da Eficiência de Contagem do Detector ...	40
3.2 Determinação do Rendimento da Eletrodeposição	42
3.3 Construção da Curva de Calibração	43
3.4 Determinação do Rendimento Global do Método	49
3.5 Determinação do Branco do Processo	55
3.6 Determinação do Limite Inferior de Detecção	56
3.7 Determinação da Atividade Específica do Padrão de Urânio Utilizado	57
3.7.1 Determinação da Atividade Específica dos Isótopos de Urânio Natural e suas Razões de Atividade.....	57
3.7.2 Determinação das Razões de Atividade do Padrão	

de Urânio Utilizado	58
3.7.3 Determinação da Atividade Específica do Padrão de Urânio Utilizado.....	60
3.8 Construção da Curva de Calibração (Razão de Atividade em função da Razão Isotópica).....	63
3.9 Determinação de Urânio e suas Razões Isotópicas.....	66
3.9.1 Amostra Enriquecida.....	66
3.9.2 Amostra de Efluente Líquido.....	67
3.9.3 Amostra Simulada com Alta Concentração de Ferro..	68
CAPÍTULO 4 -<u>Conclusão</u>.....	71
<u>Referências Bibliográficas</u>.....	73

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E SUAS RAZÕES ISOTÓPICAS

EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Radioatividade Ambiental

O homem sempre esteve sujeito à radiação ionizante sendo continuamente exposto à radiação proveniente do espaço (radiação cósmica), dos radionuclídeos naturais presentes na terra (radiação terrestre ou radionuclídeos primordiais) ou em alimentos, água e ar por ele consumidos. Uma característica distinta da radiação cósmica é que ela atinge toda a população mundial e tem sido experimentada numa razão relativamente constante por um longo período de tempo. O nível de radiação terrestre (radiação de fundo natural), por outro lado, varia consideravelmente dependendo do local. Existem áreas específicas no mundo onde o nível de radiação é muito mais alto que o normal. Exemplos são as fontes de águas minerais na Áustria, América do Sul e Japão e as areias monazíticas no Brasil e na Índia.

A radioatividade natural foi descoberta por

Bequerel e Curie no final do século passado (1896 a 1897) , somente 40 anos depois, em 1934, descobriu-se a radioatividade artificial e 4 anos mais tarde Hahn e Strassmann descobriram a fissão nuclear . Este foi o maior desafio vencido pela humanidade cabendo agora a ela decidir se o uso dessa nova fonte de energia servirá para alcançar um nível mais alto de prosperidade social ou a destruição de nossa sociedade.

Independentemente do uso dado ao processo de fissão nuclear , quer seja para fins pacíficos ou bélicos , o seu manuseio acarreta a produção inevitável de quantidades consideráveis de radionuclídeos . O uso pacífico do processo de fissão provoca aumento no número de fontes de radiação. Além do homem estar exposto à radiação natural , agora ele está também exposto às fontes de radiação que ele mesmo criou, por exemplo:

- a) liberações planejadas ou acidentais das instalações do ciclo do combustível (item 1.1.2.2)
- b) "fall-out" dos testes nucleares (item 1.1.2.3)

A principal finalidade da proteção radiológica é proteger o indivíduo , a população como um todo e seu ambiente, dos efeitos nocivos das radiações ionizantes e das substâncias radioativas e, ao mesmo tempo, possibilitar a raça humana desfrutar de todos os benefícios que podem se originar do uso da energia atômica.

As organizações internacionais que normatizam a proteção radiológica têm, como principal objetivo, limitar as doses de radiação nos trabalhadores e em indivíduos do público decorrentes das atividades humanas.

1.1.1 Radioatividade Natural

Logo após a descoberta da radioatividade natural, esta tornou-se uma excelente ferramenta para o estudo da estrutura e propriedades da matéria. Os radionuclídeos naturais produzidos durante a criação do universo são chamados de radionuclídeos primordiais. Mas nos bilhões de anos que a Terra existe os radioisótopos de meia-vida curta desapareceram. Os radionuclídeos que até hoje se mantêm são aqueles que têm meia-vida comparável à idade da Terra. Os radionuclídeos primordiais são classificados em:

a) " Radionuclídeos de Série " que decaem para um isótopo estável de chumbo através de uma série de decaimentos. Tório e Urânio ocorrem naturalmente e os seus decaimentos radioativos é que dão origem às três séries : ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th .

b) " Radionuclídeos sem Série " que decaem diretamente para um nuclídeo estável, como o ^{40}K .

Outra fonte de radioatividade natural, a radiação cósmica, tem origem extraterrena . O termo radiação cósmica, refere-se às partículas energéticas primárias de origem extraterrena e às partículas secundárias geradas pela interação das partículas primárias com a atmosfera (radionuclídeos cosmogênicos como ^3H , ^{14}C e ^7Be).

O homem tem sido exposto continuamente à radiação ionizante de várias fontes naturais a uma razão relativamente constante por um longo período de tempo. Portanto a dose de radiação no homem decorrente de fontes naturais é de particular importância para avaliar a sua contribuição nos riscos que ocorrem normalmente no meio ambiente.

1.1.2 Fontes Poluidoras

1.1.2.1 Radiação Gerada pelo Homem Proveniente de Fontes Naturais

O homem sempre esteve exposto à radiação natural dos radionuclídeos primordiais que estão em equilíbrio no meio ambiente. Quando o homem utiliza determinadas matérias primas da natureza para seu próprio benefício, podem ocorrer processos de concentração desses radionuclídeos, gerando doses nos trabalhadores e indivíduos do público acima dos limites estabelecidos.

A produção de materiais de construção, fertilizantes e gás natural, e a extração de urânio e tório são alguns exemplos de atividades humanas que geram pequenas quantidades de ^{40}K , ^{226}Ra e ^{232}Th e de seus produtos de decaimento.

Nestes casos, muitas vezes se justifica o estabelecimento de programas de monitoração nos ambientes próximos destas instalações. Esses programas têm como principal objetivo verificar se os níveis de radiação no ambiente estão se modificando devido à emissão de efluentes dessas instalações.

1.1.2.2 Radiação Gerada pelo Homem Proveniente de Fontes Artificiais

Com a descoberta da fissão nuclear e seu aproveitamento na geração de eletricidade, começou-se a manipular quantidades razoáveis de radionuclídeos naturais e artificiais e, conseqüentemente, também a contaminar o meio ambiente.

Os efluentes gerados pelas atividades inerentes ao ciclo do combustível nuclear podem contaminar o meio ambiente e devem portanto ser rigorosamente controlados. O ciclo do combustível nuclear envolve a mineração do urânio, a purificação, o enriquecimento para o isótopo físsil (^{235}U) e a fabricação do elemento combustível. Quando o elemento combustível já foi usado no núcleo do reator, ele é reprocessado para a separação do material físsil não utilizado no reator.

O diagrama da fig.1.1 apresenta o ciclo do combustível nuclear e suas prováveis liberações para o meio ambiente.

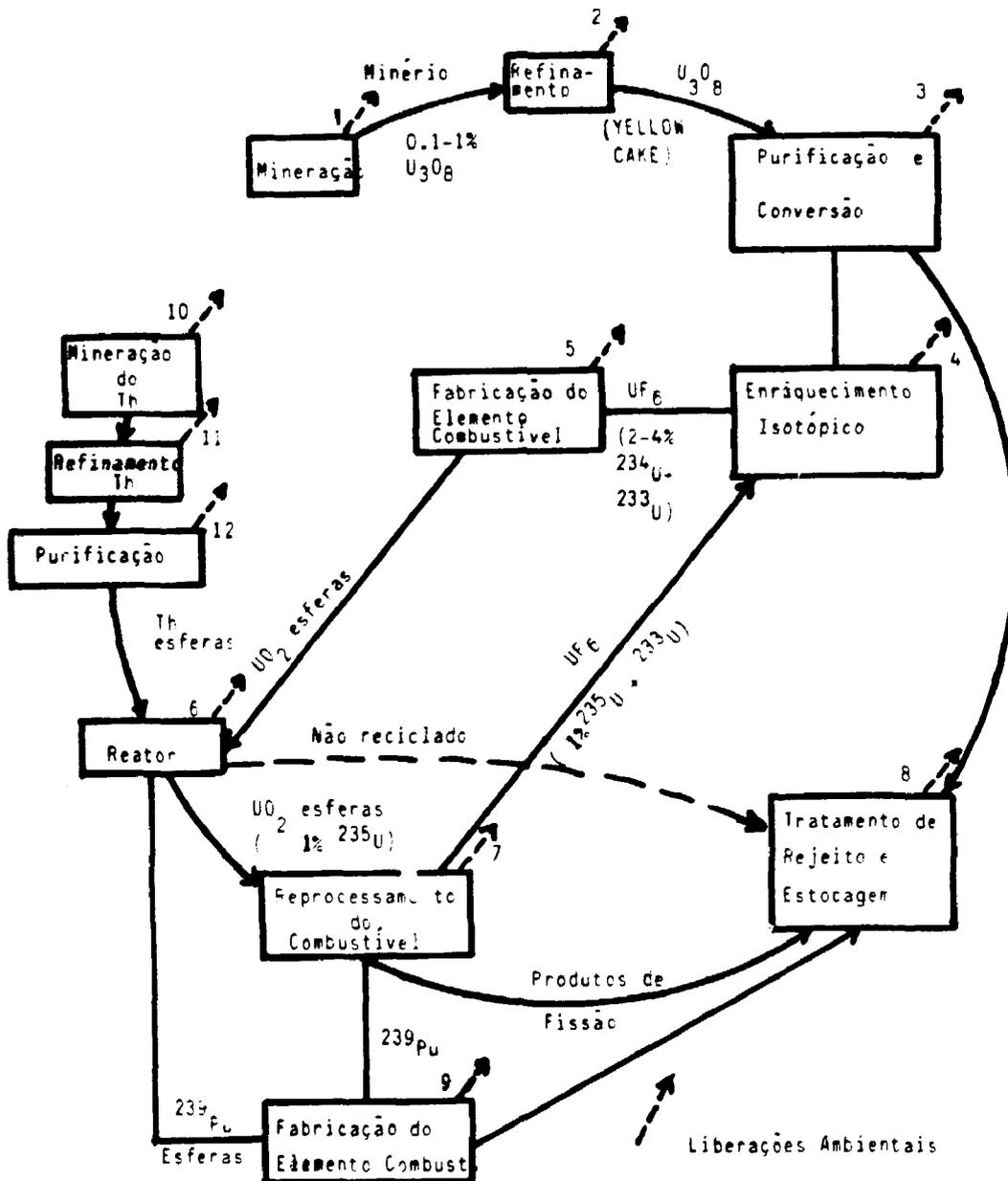
Analisando esse diagrama, verifica-se que a liberação do urânio para o meio ambiente ocorre em praticamente todas as etapas do ciclo do combustível nuclear. A partir da etapa de enriquecimento isotópico, o urânio manuseado passa a ser enriquecido. Embora a liberação para o meio ambiente em condições normais de operação, a partir da etapa de enriquecimento, seja praticamente desprezível, a determinação da razão isotópica do urânio em amostras ambientais é essencial, uma vez que podem ocorrer descargas não planejadas ou acidentais.

A dose de radiação no público decorrente das várias etapas do ciclo do combustível nuclear, tem sido estimada com base nas exposições terrestre, aquática e atmosférica. As doses foram calculadas com base na liberação estimada de radionuclídeos e irradiação do homem que vive nas redondezas da instalação nuclear, e que deriva seu sustento de alimentos produzidos na área de influência da instalação. Foram consideradas as doses internas por inalação, ingestão e também a exposição externa devidas aos radionuclídeos presentes no ambiente.

Sob condições normais de operação, a dose individual máxima crível do ciclo do combustível nuclear, está

abaixo dos limites permissíveis. Essa dose representa uma pequena fração da exposição à radiação de fundo típica, como mostra a tabela 1.1.

Fig.1.1. Ciclo do combustível nuclear e as prováveis liberações para o meio ambiente (Whicker e Schultz, 1982)



- 1 - U, Th, Ra, Rn
- 2 - Th, Ra, Rn, (U) - Produtos Químicos
- 3 - NO_2 , HF, CaF₂, (UF₆), (²³⁴Th)
- 4 - Calor, emissões de carvão (UF₆)
- 5 - Produtos Químicos F₂, HNO₃
- 6 - ³H, ⁸⁵Kr, ¹³⁵Xe, ³⁷Ar, ¹³¹I, outros produtos de fissão, Calor

- 7 - ⁸⁵Kr, ³H, ¹³¹I, ¹²⁰I, outros transurânicos, Produtos Químicos, FP
- 8 - Produtos de fissão de vida longa, transurânicos
- 9 - Produto Químico, (Pu)
- 10 - Th, Ra, Rn
- 11 - Ra, Rn, (Th) - Produtos químicos
- 12 - Prod. Quím. (Th)

1.1.2.3. Explosões Nucleares - "Fall-out"

Entre as várias atividades humanas que tendem a distribuir radioatividade artificial na biosfera, as explosões nucleares são talvez as mais significativas. Com a explosão de bombas nucleares, a reação de fissão forma fragmentos radioativos que são liberados para a atmosfera. Os produtos de fissão são dispersos na atmosfera e depositam-se sobre a terra dando origem ao fenômeno chamado "fall-out". Aproximadamente 50% da energia da explosão nuclear é liberada na forma de deslocamento de ar, 35% na forma de radiação térmica e 15% na forma de radiação ionizante (Eisenbud, 1987).

Considerando a consequência total da explosão nuclear, o efeito do deslocamento de ar e o fogo deveriam ser de maior importância do que o efeito da radiação ionizante.

A longo prazo, entretanto, a radiação ionizante passa a ser o efeito predominante, devido à formação e dispersão de alguns radionuclídeos de meia vida longa que permanecem na natureza durante muitos anos.

Os dois principais produtos de fissão de meia vida longa que ocorrem no "fall-out" são Cs-137 e Sr-90.

1.1.3 Comportamento dos Radionuclídeos no Ecossistema

Quando o radionuclídeo é introduzido no ar ou na água, ele é disperso e diluído espacialmente, redistribuído e por último é acumulado em compartimentos específicos do ambiente. Os radionuclídeos no ambiente são governados por um mosaico

altamente complexo de fatores físicos , químicos, biológicos, hidrológicos , meteorológicos e oceanográficos . O fato de todos os componentes do ambiente conterem traços de radionuclídeos naturais ou produzidos pelo homem, estimulou o interesse em se estudar o comportamento dos radionuclídeos na maioria dos ecossistemas importantes para o homem. O interesse principal é conhecer a razão de mobilidade dos radionuclídeos dentro e entre os compartimentos do ecossistema , o mecanismo responsável por esse movimento e a concentração dos radionuclídeos nos componentes bióticos e abióticos do sistema ecológico.

O interesse pelo estudo do comportamento ambiental dos radionuclídeos é geralmente motivado pelas considerações quanto aos efeitos biológicos que eles podem causar ou o desejo de entender os processos geoquímicos e ecológicos através da observação do transporte dos radionuclídeos . Para se poder responder às perguntas sobre os efeitos biológicos , certos detalhes devem ser conhecidos e previstos:

- O movimento e a concentração do material no sistema considerado.
- A toxicidade química e radiotxicológica do radionuclídeo em questão.

1.1.3.1. Processo de Transporte Geral

O comportamento do radionuclídeo é mais facilmente entendido no conceito geral, considerando o processo de transporte e fatores que modificam tais processos. Embora o processo de transporte seja semelhante para um grande número de radionuclídeos , a quantificação desses processos varia com a propriedade dos radionuclídeos em questão .

Quando o radionuclídeo é liberado no ambiente em certas condições e circunstâncias, ele é chamado de termo fonte; o material é disperso espacialmente no meio abiótico, principalmente ar e água, como mostra a fig.1.2 .

O termo fonte é, portanto, a descrição, do tipo de radionuclídeo e sua forma física e química, da quantidade eliminada por unidade de tempo, e da configuração geométrica da descarga. Na indústria nuclear, a maior parte dos efluentes radioativos liberados, estão na forma de suspensão e material dissolvido nos efluentes líquidos e partículas nos efluentes atmosféricos. O efeito geral da dispersão é a redução da concentração do radionuclídeo no ar ou água com a distância do ponto de descarga. A extensão e rapidez com que este material é disperso varia com o grau de turbulência do meio aéreo e aquático. Os radionuclídeos no ar e água são imediatamente sujeitos ao fenômeno de deposição. Este fenômeno inclui a sedimentação gravitacional, precipitação, impactação e a adsorção química ou troca.

1.1.3.2. Comportamento de radionuclídeos específicos

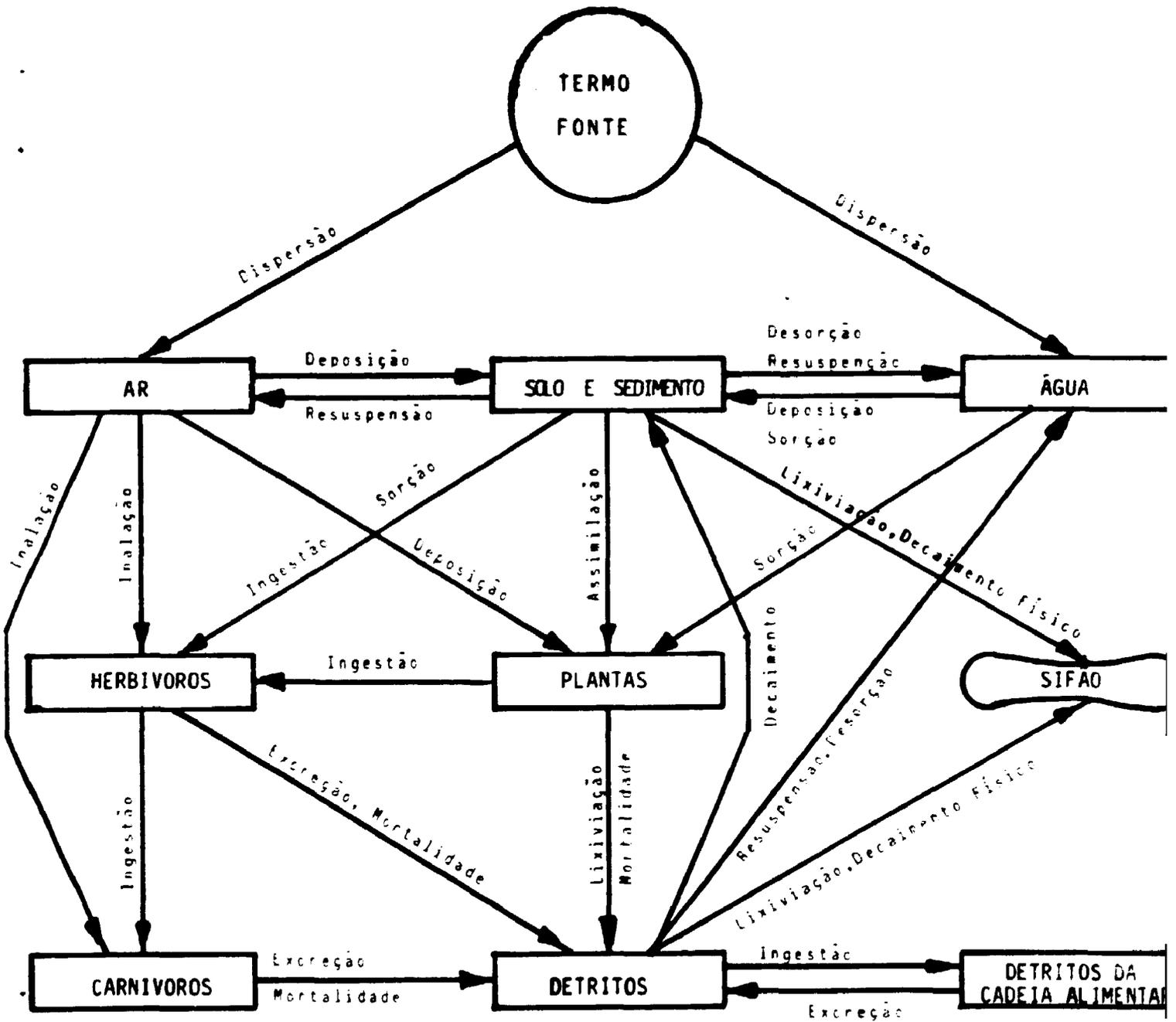
ACTINÍDEOS

A indústria nuclear produz grandes quantidades de actinídeos que podem contaminar o meio ambiente.

Muitos actinídeos são emissores alfa, o que aumenta o potencial de dano como emissor interno, além de suas meias-vidas serem longas.

Fig.1.2. Transporte do Radionuclídeo no Ecossistema.

(Whicker e Schultz , 1982)



Além do Th , U e Np apresentarem efeitos radiotoxicológicos, quantidades suficientes desses materiais podem ser acumulados no organismo tornando-se quimicamente tóxicos.

Os actínídeos são comparativamente compostos insolúveis no meio ambiente e portanto não são considerados biologicamente móveis.

Os actínídeos tendem a aderir fortemente às superfícies e se acumularem no solo e sedimento .

Os organismos estão expostos aos actínídeos pelo contato externo, inalação e ingestão. A absorção de actínídeos por plantas, a partir do solo, é relativamente baixa .O urânio é aparentemente mais assimilado do que o tório, sendo que algumas plantas chegam a acumular tanto urânio que podem até servir de bioindicador de urânio (Russell e Smith, 1966).

A absorção de actínídeos pelos animais terrestres ocorre por ingestão e inalação. A assimilação dos actínídeos pelo trato gastrointestinal é menor que 0,01% . A absorção de actínídeos no corpo se baseia em dados experimentais com animais e espera-se encontrar 80% da carga corporal total no osso e 1% a 10% nos rins e fígado.

A retenção de todos os actínídeos, exceto urânio, é normalmente longa com meia vida biológica no corpo de 10^4 dias. O urânio é excretado mais rapidamente do corpo (10^2 dias).O urânio está presente na dieta humana numa concentração de 1 a 2 ug/dia por pessoa (Garner ,1972).

Sob condições de ingestão contínua, para a maioria dos actínídeos, os órgãos críticos de acúmulo são o osso e o trato gastrointestinal e por inalação o órgão crítico é o pulmão.

No sistema aquático , os actínídeos são absorvidos pelas superfícies das plantas e pequenos animais e assim entram na cadeia alimentar.

1.2. PRINCÍPIOS DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA

1.2.1. Objetivos da Proteção Radiológica

A Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) em sua publicação número 26, introduziu um novo sistema de limitação de dose, com a finalidade de proteger os indivíduos, seus descendentes e a população como um todo, contra os perigos potenciais da radiação.

Os efeitos biológicos produzidos pelas radiações ionizantes podem ser classificados em efeitos estocásticos e não estocásticos.

Os efeitos estocásticos são aqueles para os quais a probabilidade de ocorrência é função da dose, não existindo limiar.

Os efeitos não estocásticos são aqueles cuja gravidade varia com a dose e para os quais pode existir um limiar de dose.

A finalidade da Proteção Radiológica é evitar a ocorrência dos efeitos não estocásticos, estabelecendo limites máximos admissíveis abaixo do limiar e diminuindo a probabilidade de ocorrência dos efeitos estocásticos para limites aceitáveis.

1.2.2. Sistema de Limitação de Dose

Para atingir esta finalidade , a ICRP recomenda um sistema de limitação de dose , fundamentado em três princípios básicos :

1. Não se deve adotar qualquer atividade ligada à energia nuclear , a não ser que sua introdução produza um benefício líquido positivo .

2. Todas as exposições devem ser mantidas tão baixas quanto razoavelmente exequíveis, levando-se em conta fatores sócio-econômicos ; este segundo princípio é conhecido como ALARA ("As low as reasonable achievable").

3. As doses equivalentes nos indivíduos não devem exceder os limites recomendados pela comissão para as circunstâncias apropriadas.

O primeiro requisito , isto é , a adoção de qualquer atividade ligada à energia nuclear , geralmente é de competência dos Órgãos Nacionais de Energia Nuclear , no nosso caso , a C.N.E.N. , pois trata-se de uma decisão que além dos fatores sócio - econômicos , deve considerar também decisões políticas.

O benefício líquido positivo pode ser avaliado pela equação custo - benefício , que pode ser expressa pela relação :

$$B = V - (P + X + Y)$$

onde: B : benefício líquido resultante da atividade ligada à energia nuclear

V : benefício bruto

P : custo total da produção básica até o fim da atividade proposta

X : custo da proteção radiológica

Y : custo do dano biológico causado pela operação ou produção

A autoridade considerará uma atividade justificável, somente quando o valor de B for positivo.

A equação anterior pode também ser utilizada pelo interessado pela atividade, quando houver dúvida na escolha sobre a técnica a ser utilizada.

O segundo requisito, em que as exposições devem ser mantidas tão baixas quanto razoavelmente exequíveis, levando-se em conta fatores sócio - econômicos (princípio ALARA), implica numa otimização da Proteção Radiológica. Esta é obtida por meio de uma análise diferencial custo - benefício.

Uma vez que a autoridade ou o usuário aprove uma atividade ligada à energia nuclear como tendo benefício líquido positivo, o que se pretende é torná-lo máximo. Para tanto, pode-se considerar que o benefício bruto (V) e o custo total de produção (P) são constantes em relação à dose equivalente coletiva. Neste caso, o benefício líquido (R) será máximo quando a soma do custo da Proteção Radiológica e o custo do dano (X + Y) for mínima em relação à dose equivalente coletiva (SH).

A fig.1.3 mostra a relação entre o custo da Proteção Radiológica (X) e o custo do dano (Y).

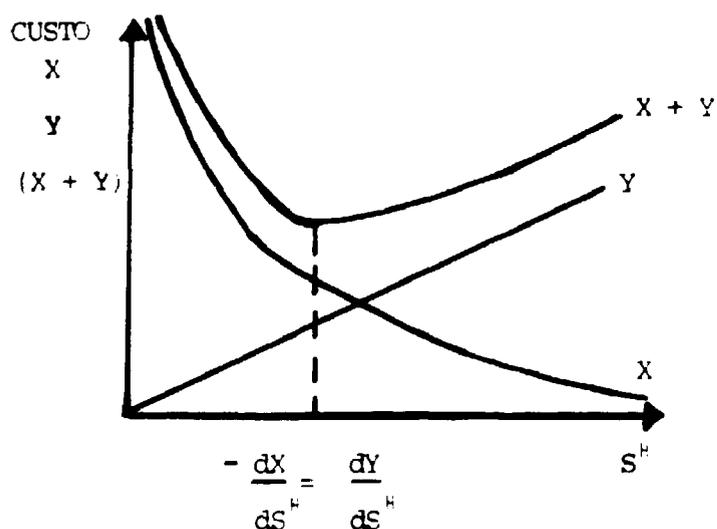
Com o terceiro princípio, a ICRP recomenda limites de dose equivalente máximos admissíveis para cada circunstância, que não devem ser excedidos. Esses limites são estabelecidos para trabalhadores e indivíduos do público.

Os limites de dose equivalente máximos admissíveis estabelecidos para exposição ocupacional, são tidos como limites primários e deve-se fazer uma monitoração individual para garantir que esses não sejam excedidos.

Os limites primários (CNEN-NE-3.01-88) estabelecem que nenhum trabalhador em condições de exposição de rotina deve receber ,por ano ,doses equivalentes superiores a 50mSv, e a dose equivalente efetiva acumulada em 50 (cinquenta) anos não deve exceder a 1Sv. Além disso , o valor médio da dose equivalente efetiva anual dos trabalhadores da instalação, não deve exceder a 5mSv .

Os limites primários para os indivíduos do público estabelecem que nenhum indivíduo do público deve receber ,por ano , doses superiores a 1mSv (CNEN-NE-3.01-88).

Fig.1.3. Relação entre o custo da Proteção Radiológica e o Custo do Dano



1.3 DEFINIÇÃO DOS PROGRAMAS DE MONITORAÇÃO AMBIENTAL

O objetivo de um programa de monitoração ambiental, nos arredores das instalações nucleares ou radioativas, é determinar os níveis de contaminação do ar, da água e dos alimentos, e o nível de radiação externa ao qual os indivíduos do público poderiam ser expostos diretamente ou indiretamente como resultado da operação normal dessas instalações, avaliando assim o impacto ambiental gerado pela operação dessas instalações.

Na operação normal de qualquer instalação que manuseia material radioativo, é inevitável a produção de rejeitos radioativos. A completa eliminação da radioatividade nos efluentes liberados para o ambiente é praticamente impossível de se obter. Assim, todos os efluentes sempre contêm alguma quantidade, geralmente pequena, de material radioativo.

Atualmente de acordo com a nova filosofia de proteção radiológica (ICRP-26) os seguintes critérios devem ser levados em conta ao se fixar os limites de descarga de efluentes no meio ambiente :

a) os limites de dose nos indivíduos do público não devem ser excedidos. Para a determinação dos limites de descarga, devem ainda ser levados em conta:

- os diferentes caminhos críticos percorridos pelo material radioativo desde a descarga até alcançar o grupo crítico e, portanto, a dose recebida devida à transferência dos radionuclídeos em cada um desses caminhos.
- a presença de todos os pontos de descarga dentro de uma mesma instalação com caminhos críticos diferentes que levam ao mesmo grupo

crítico.

- se existem outras instalações que liberando material radioativo possam expor o mesmo grupo crítico.
- o tempo de trânsito do material radioativo até chegar ao grupo crítico em virtude do possível decaimento radioativo para o cálculo da dose recebida.

b) a descarga de material radioativo deve ser otimizada , isto é , as doses de radiação devem ser mantidas tão baixas quanto razoavelmente exeqüíveis.

O critério b) está relacionado com a proteção radiológica da instalação e refere-se à adoção de um nível de descarga tal, que o benefício obtido por uma posterior redução na irradiação da população, resultante da liberação, seja menos relevante do que as medidas de proteção da própria instalação necessárias para alcançá-la.

1.3.1 PROGRAMA DE MONITORAÇÃO PRÉ-OPERACIONAL

O objetivo de um programa de monitoração pré-operacional é a obtenção de informações sobre o meio ambiente sob influência de uma futura instalação nuclear .Para tanto, devem ser conhecidos:

- os níveis de radiação natural e artificial da região próxima à instalação nuclear.
- os fatores de diluição e de concentração dos

radionuclídeos nos modelos de transferência que descrevem as suas trajetórias no meio ambiente .

- a distribuição da população de acordo com a idade, dieta , ocupação doméstica e recreativa nas circunvizinhanças da instalação nuclear .

- a utilização desse ambiente pelo homem , isto é , sua agricultura , sua indústria e sua pesca .

- os grupos homogêneos na população que poderão receber as maiores doses de radiação .

1.3.2. PROGRAMA DE MONITORAÇÃO AMBIENTAL OPERACIONAL

O objetivo da monitoração ambiental após a instalação entrar em funcionamento , é dar continuidade às análises do programa pré-operacional de forma rotineira , objetivando :

- controlar as descargas de material radioativo no ambiente .

- evitar o acúmulo de contaminantes e assim minimizar a exposição do indivíduo.

- avaliar a exposição potencial do homem à radiação e aos materiais radioativos eliminados pela instalação nuclear .

- demonstrar obediência às normas vigentes de proteção radiológica.

- possibilitar a detecção de algumas mudanças no ambiente , resultantes da instalação, após a mesma ter entrado em operação .

- verificar se as hipóteses adotadas na avaliação pré-operacional continuam válidas.

- avaliar o impacto ambiental.

Se o objetivo do programa de monitoração é garantir que os limites de dose não sejam excedidos , as medidas experimentais devem ser capazes de fornecer informações que permitam o cálculo da dose no indivíduo. Portanto a medida mais satisfatória será aquela feita em materiais que são fontes diretas de exposição como ar, água , alimentos etc.

O programa de monitoração deve ser examinado periodicamente para garantir que ele esteja adequadamente formulado e que ele atinja seus objetivos . Mudanças na operação do estabelecimento ou nas características do meio ambiente receptor que possam alterar a exposição potencial da população, requerem uma modificação do programa.

Se as descargas para o ambiente são triviais ou quando a experiência indica que dados suficientes têm sido acumulados , o controle das descargas pode às vezes ser feito somente pela monitoração contínua dos efluentes . Quando os estudos das numerosas vias de transferências do material radioativo liberado ao meio ambiente confirmam os processos pelos quais o material radioativo será diluído ou concentrado até chegar ao homem, pode-se então optar pela monitoração dos efluentes e dispensar as medidas ambientais.

A prática tem mostrado que a reavaliação do programa tende a reduzir a escala da rotina da monitoração ambiental sem perda de informações científicas.

Tabela 1.1 Dose Equivalente Coletiva Efetiva Comprometida no Público Decorrente da Produção de Energia Nuclear (Moldenhauer 1987)

Local	Dose Equivalente Coletiva Efetiva Comprometida. (homem Sv (GW(e) a) ⁻¹)	
<hr/>		
<u>Mineração</u>		
Radônio	0.5	Total 0.5
<u>Refinamento</u>		
Urânio, Tório, Rádio	0.015	
Radônio	0.02	
		Total 0.04
<u>Fabricação de combustível</u>		
Urânio	0.002	Total 0.002
<u>Reator</u>		
Efluentes gasosos		
-Gases Nobres	0.6	
-Trítio	0.5	
-Carbono-14	2.8	
-Iodetos	0.06	
-Partículas (Cs, Ru, Co)	0.1	
		Total 4.1
Efluentes Líquidos		
-Trítio	0.04	
-Outros (Cs, Ru, Co)	0.02	
		Total 0.06
<u>Reprocessamento do Combustível</u>		
Efluentes gasosos		
-Trítio	0.1	
-Kr-85	0.03	
-C-14	0.2	
-Emissores alfa	0.002	
		Total 0.3
Efluentes Líquidos		
-Cs-134, Cs-137	0.4	
-Ru-106	0.3	
-Sr-90	0.02	
-Emissores alfa	0.0006	
-I-129	0.008	
		Total 0.7
Transporte	0.003	Total 0.003
<hr/>		
TOTAL para operação do ciclo de combustível nuclear:		5.7 homem Sv (GW(e)a) ⁻¹

1.4. OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

Com o avanço da tecnologia nuclear brasileira e o domínio das técnicas de construção de reatores e da produção do elemento combustível com urânio enriquecido, uma série de indústrias passaram a manusear quantidades consideráveis de radionuclídeos naturais e artificiais com conseqüente contaminação do meio ambiente circundante.

Para controlar a contaminação do meio ambiente, tornou-se necessário desenvolver técnicas radioquímicas para a determinação de radionuclídeos específicos, em particular o urânio, em amostras de ar, água, solo e vegetação. A determinação das razões isotópicas de urânio, por exemplo, são necessárias no ciclo do combustível, a partir da etapa do enriquecimento do urânio.

O objetivo do presente trabalho é a determinação de urânio total e suas razões isotópicas $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ em amostras ambientais como parte de um contexto geral de planejamento de monitoração ambiental de instalações que manuseiam urânio enriquecido.

CAPÍTULO 2

MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO

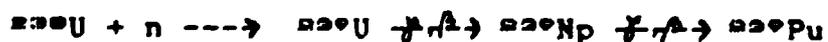
2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O URÂNIO

2.1.1. Propriedades Físicas

O elemento químico urânio apresenta vários isótopos (tabela 2.1) sendo os mais importantes o ^{235}U e ^{238}U pertencentes à série do urânio, e o ^{235}U da série dos actinídeos, como mostram as Fig.2.1 e Fig.2.2 .

Os isótopos de urânio ^{235}U , ^{238}U e ^{234}U são provenientes do urânio natural .

O ^{235}U é um isótopo de urânio formado a partir do ^{238}U pela sua ativação com neutrons epitérmicos conforme a reação:



O isótopo ^{235}U é comumente usado como traçador nas determinações de urânio por espectrometria alfa por apresentar uma energia de emissão alfa muito diferente dos isótopos naturais e também alta atividade específica .

FIGURA 2.1 - ESQUEMA DO DECAIMENTO RADIOATIVO DA SÉRIE U-238

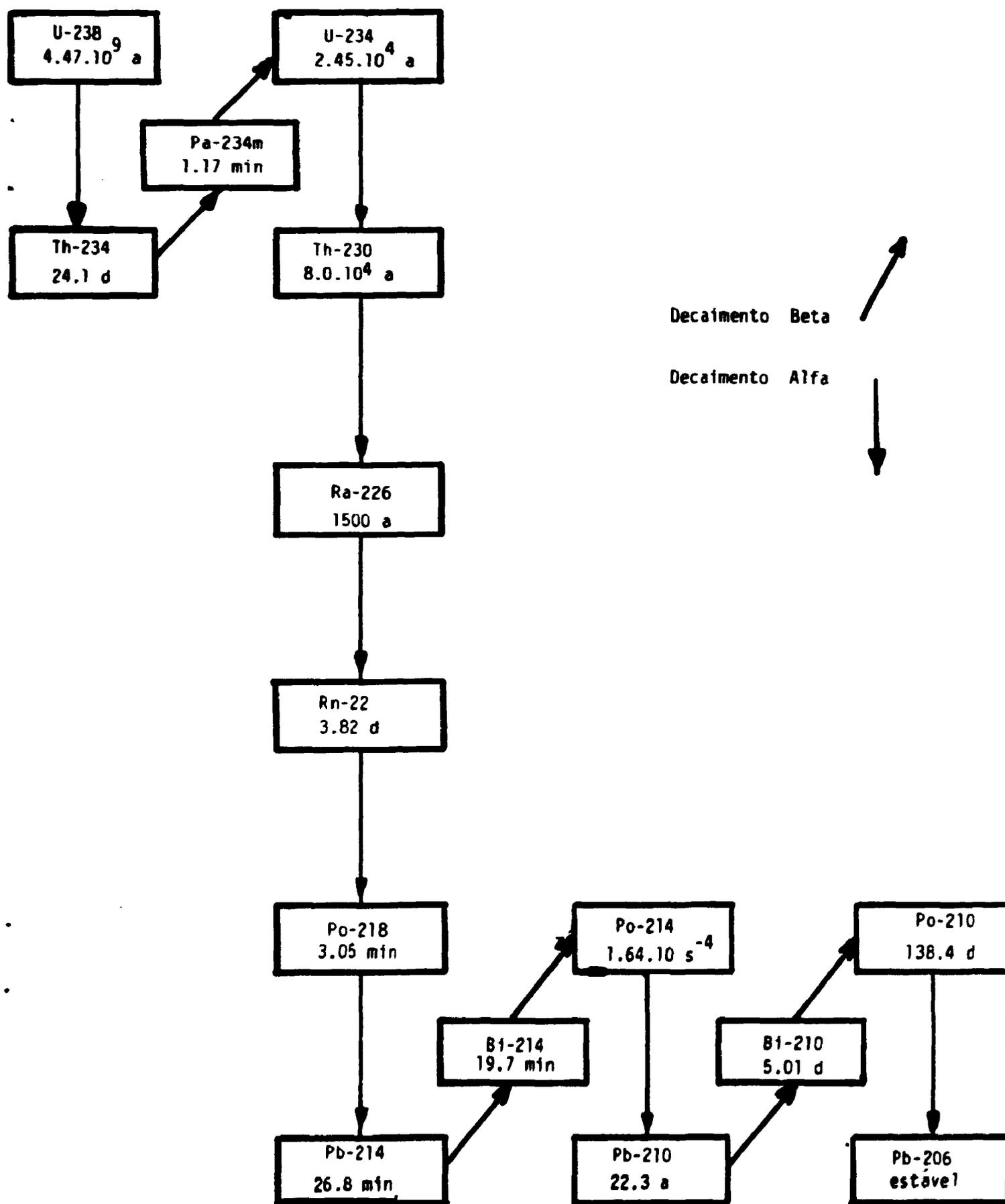


FIGURA 2.2 - ESQUEMA DO DECAIMENTO RADIOATIVO DA SÉRIE U-235

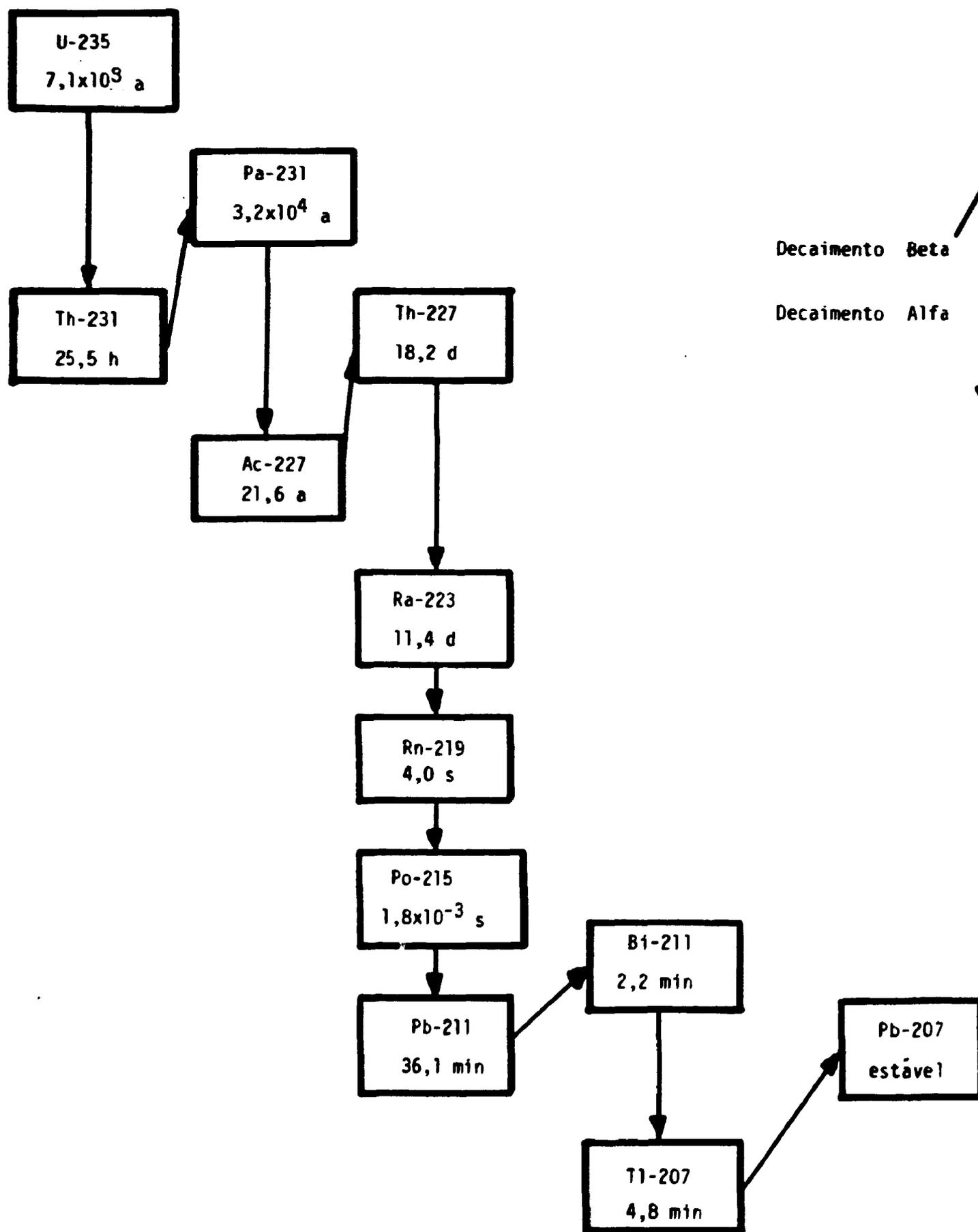


Tabela 2.1. Principais Isótopos de Urânio e suas características. (Grindler, 1982)

Isótopo	Meia-vida	Tipo de Emissão	Energia (Mev)	
			Intensidade	
^{238}U	4.51×10^9 a	alfa	4.18 (77.4%)	
			4.13 (23.0%)	
^{234}U	2.47×10^5 a	alfa	4.77 (72.0%)	
			4.72 (28.0%)	
^{235}U	7.13×10^8 a	alfa	4.12 (5.7%)	
			4.40 (55.0%)	
^{234}U	2.39×10^5 a	alfa	4.49 (74.0%)	
			4.44 (26.0%)	
^{239}U	23.5 min	beta	1.21	
^{232}U	74 a	alfa	5.32 (68.6%)	
			5.26 (31.2%)	
^{233}U	1.62×10^5 a	alfa	4.82 (83.5%)	
			4.77 (14.9%)	

2.1.2 Propriedades Químicas

Na literatura encontram-se vários textos com uma descrição abrangente sobre as propriedades químicas do urânio (Grindler, 1982 ; Korkisch, 1969 ; Marcus e Kertes, 1969 ; Marhol, 1982).

Além da forma metálica o urânio apresenta vários estados de oxidação como +3 , +4 , +5 e +6 . Os íons de carga +5 e +6 não existem em solução aquosa nesta forma , mas numa

forma mais estável como íons UO_2^+ e UO_2^{2+} .

O estado de oxidação +3 é instável e em solução aquosa é oxidado a U^{4+} .

A forma U^{4+} pode ser obtida facilmente pela redução do íon urânio (UO_2^{2+}) em solução ácida.

PRECIPITAÇÃO E COPRECIPITAÇÃO

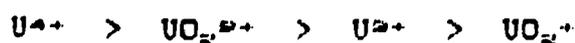
As reações de precipitação de urânio são próprias para determinações quantitativas, principalmente na forma de U_3O_8 ou VO_2 .

Um interessante método de separação de urânio de uma matriz ambiental contendo, por exemplo, Fe, Al, Ca ou Mg é a precipitação com carbonato. A maior parte do urânio permanece na solução na forma de complexo $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, enquanto uma grande quantidade dos outros elementos precipitam como carbonatos e hidróxidos.

O urânio +6 é facilmente coprecipitado com $Fe(OH)_3$ ou $Ca_3(PO_4)_2$ e o urânio +4 pode também ser coprecipitado com CaF_2 .

COMPLEXAÇÃO

A estabilidade dos complexos de urânio seguem a série abaixo:



Explica-se o aumento da estabilidade dos complexos do íon urânio em relação ao U^{2+} devido à maior carga do urânio.

A estabilidade dos complexos de urânio varia dependendo do tipo de ligante de acordo com as séries abaixo :



TROCA IÔNICA

O mecanismo de separação por troca iônica depende da capacidade de troca da resina e da diferença de estabilidade dos complexos aniônicos e catiônicos do urânio .

Obtem-se uma boa separação do urânio dos demais interferentes utilizando-se uma resina trocadora aniônica forte, em meio HCl , HF , HAc , H_2SO_4 e Na_2CO_3 .

A separação do urânio no processo de troca iônica se dá devido à formação de um complexo aniônico que será preferencialmente substituído no grupo ativo da resina . Em seguida o complexo de urânio é eluído com uma solução adequada .

A aplicação dos trocadores catiônicos nas separações de urânio não são tão comuns quanto os trocadores aniônicos.

EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

No processo de extração do urânio usa-se normalmente a complexação do íon uranilo (UO_2^{2+}) com nitratos, formando preferencialmente o complexo $UO_2(NO_3)_3^-$.

Os complexos formados podem ser extraídos da fase aquosa por solventes orgânicos polares como éteres, ésteres, cetonas e álcoois, que possuem um átomo de oxigênio doador de elétrons que desempenha um papel importante no processo de extração.

A adição de sais de nitrato serve de agente "salting-out" do urânio e é necessário em quase todos os sistemas de extração para se obter um alto coeficiente de distribuição.

Devido à necessidade de se extrair urânio de minérios contendo 1% de U_3O_8 e do elemento combustível já irradiado, esses processos de extração foram muito estudados. Dentre as muitas publicações existentes verificou-se que as substâncias orgânicas que apresentam ligações com fosfato são as mais adequadas para a extração do urânio.

2.1.3. Importância do Urânio sob o ponto de vista

Radiotoxicológico (König e Schieferdecker, 1974)

Por causa das propriedades químicas e radioativas do urânio espera-se um duplo efeito deste sobre o organismo humano. Sendo o urânio um metal pesado ele é quimicamente tóxico. Além do mais, como os isótopos de urânio são radioativos eles também podem danificar as células e tecidos. A toxicidade química é o efeito biológico predominante do urânio natural nas,

no urânio enriquecido, com frações de ^{235}U e ^{234}U consideráveis, a toxicidade radioativa prepondera.

Em geral, os metais pesados causam distúrbios metabólicos e alterações nos tecidos e órgãos nos quais se depositam, formando complexos com as proteínas do corpo ou reagindo com certas enzimas.

Sob condições fisiológicas o urânio tetravalente é imediatamente oxidado a urânio hexavalente, portanto, é o íon uranilo UO_2^{2+} que reage com as entidades biológicas como as proteínas. O urânio hexavalente forma um complexo estável com grupos carboxílicos da proteína de tal maneira que duas proteínas são ligadas a um íon uranilo. A ligação proteína - U é transportada no corpo pelo sangue, o mesmo se aplica ao complexo bicarbonato de uranilo $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{4-}$ gerado pela reação do urânio com CO_2 do sangue. A distribuição desses dois complexos no sangue obedece a proporção de 40% de urânio ligado à proteína e 60% ligado ao carbonato.

Como o íon uranilo é rapidamente complexado no sistema biológico, a atividade de certas enzimas são reprimidas em certos órgãos do corpo, principalmente no rim, onde suficiente concentração de íon uranilo livre pode ocorrer. A inibição da atividade enzimática das células tubulares dos rins pelo íon uranilo, por exemplo, pode conduzir a um dano renal irreversível. A função do rim pode ser enfraquecida a tal extensão que provoque uma uremia letal. Portanto, os rins são considerados os órgãos críticos para a contaminação de urânio natural.

O urânio natural depositado no osso apresenta um comportamento fisiológico indiferente, pois a radiação do urânio natural é tão baixa que dificilmente causa danos sérios nas células da medula óssea. Logo, o osso não é um órgão crítico com relação ao urânio natural.

Por outro lado, para urânio enriquecido a atividade específica aumenta em tal proporção que o osso passa a ser considerado o órgão crítico, podendo ocorrer danos das células da medula óssea. Neste caso o efeito tóxico químico no rim passa a ser secundário. Jackson (1964), calculou que para um grau de enriquecimento de 8,5% de ^{235}U o osso e o rim são órgãos críticos, mas acima deste valor o esqueleto torna-se o único órgão crítico.

Os limites de incorporação anuais (LIA) por ingestão e inalação de urânio são apresentados na tabela 2.2 (IAEA-SS-9).

TABELA 2.2 - Limites de Incorporação Anuais (ALI)

Isótopo	Incorporação (Bq)				
	oral		inalação		
	a	b	c	d	e
^{235}U	5×10^5	8×10^4	5×10^4	3×10^4	2×10^5
^{234}U	4×10^5	7×10^4	5×10^4	3×10^4	1×10^5
^{238}U	5×10^5	7×10^4	5×10^4	3×10^4	2×10^5

a : composto solúvel de urânio (U VI)

b : composto insolúvel de urânio (U IV)

c : UF_6 , UO_2F_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

d : UO_3 , UF_4 , UCl_4

e : UO_2 , U_3O_8

2.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO

O método analítico a ser escolhido deve levar em conta que as concentrações dos radionuclídeos naturais no meio ambiente, embora baixas, variam muito conforme o tipo de amostra a ser analisada (ar, vegetação, água, solo ou sedimentos).

Como exemplo podemos citar alguns dados da literatura (Asikaisan e Kahlos,1980 ; UNSCEAR,1977) referentes à concentração de urânio:

U no ar : $2,6 \times 10^{-4}$ Bq/m³

U em água potável: $1,1 \times 10^{-2}$ Bq/l

U ingerido dos alimentos : $1,9 \times 10^{-2}$ Bq/dia

Para se poder determinar essas baixas concentrações de urânio às vezes são necessárias grandes quantidades de amostras, nem sempre disponíveis.

O método analítico deve, portanto, além de ser simples e econômico, apresentar rendimento alto e seletividade para a separação química do radionuclídeo, já que a quantidade de urânio nas amostras é baixa. Além do mais o método deve fornecer informações quanto às concentrações discriminadas dos vários isótopos de urânio, o que possibilita o cálculo do grau de enriquecimento da amostra.

Durante as duas últimas décadas, vários processos químicos têm sido desenvolvidos para a separação e purificação do urânio (Moore,1958 ; Horton e White,1985 ; Dupzyk e Dupzyk,1979 ; Boase e Foreman,1961 ; Macchi et al.,1958).

A maior parte desses processos radioquímicos foram desenvolvidos com o objetivo de separar o urânio de um grupo selecionado de cátions e ânions que interferem na análise. Após a purificação do urânio a medida é feita por métodos coulométricos, fluorimétricos, espectrofotométricos, polarográficos, de espectrometria de massa e espectrometria alfa.

Como o objetivo do trabalho é a determinação das razões isotópicas do urânio, além da determinação do urânio total, o método a ser escolhido deve recair na espectrometria alfa, que apresenta alta sensibilidade e possibilidade de discriminação isotópica de todos os isótopos de urânio de interesse (U-238, U-235 e U-234).

Os princípios básicos deste método podem ser resumidos nas seguintes etapas:

I. Pré-tratamento da amostra

Líquidos : acidulação, filtração e pré-concentração
(evaporação ou coprecipitação com
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

Vegetação : calcinação e lixiviação com HNO_3

Solo e Sedimentos: secagem, moagem e lixiviação
com ácidos concentrados (HNO_3 , HCl ,
e HF)

II. Separação e Purificação do Urânio

Troca iônica, extração com solvente ou ambos

A técnica de separação e purificação do urânio é

uma etapa importante do processo , pois existem vários elementos como o ferro , o tório , o amerício e o chumbo que interferem na medida final do urânio. A técnica de separação será discutida posteriormente em detalhes no item 2.2.1 .

III.Preparação de fontes para contagem

Deposição direta ou eletrodeposição .

No preparo das fontes para contagem a espessura do material depositado deve ser limitado, devido ao curto alcance da partícula alfa na matéria. Esse fato é importante porque se o depósito for espesso demais , a partícula alfa perderá energia por interação com o próprio, meio provocando um alargamento do pico.

Dos dois métodos mais comumente usados para a preparação de fontes de urânio para a espectrometria alfa (deposição direta e eletrodeposição), o segundo método é normalmente mais empregado pois garante a obtenção de um depósito compacto , uniforme e de pequena espessura. Além disso apresenta um espectro alfa de melhor resolução, o que possibilita o cálculo das razões isotópicas .

IV.Medida da concentração do urânio

A técnica de medida por espectrometria alfa consiste na determinação da intensidade do pico de emissão das partículas alfa por meio de um processo de interação dessas partículas com um detector semi condutor do tipo " barreira de superfície".

2.2.1 Métodos Analíticos Estudados

A determinação da composição isotópica do urânio em matrizes ambientais tais como , solo , sedimentos , água e vegetação, por espectrometria alfa requer um alto grau de purificação química . O processo inicialmente escolhido para a separação do urânio dos demais interferentes foi o da troca iônica . Utilizou-se para tal uma resina aniônica forte na forma clorídrica , trabalhando com soluções com alta concentração de cloreto como sugere Gavine et al.(1981).

No método apresentado por Gavine utiliza-se uma solução carga 12M em HCl pois, neste meio, tem-se uma alta retenção de urânio e a maioria dos interferentes são separados com exceção dos elementos ferro e protactínio, que apresentam comportamento semelhante ao urânio na resina . O íon ferro , principal elemento interferente , é removido da coluna por lavagem com uma solução combinada de HCl 4,5M com agentes redutores como hidrazina hidratada e ácido ascórbico .

Apesar dos bons resultados obtidos por Gavine, na prática surgiram inconvenientes como trabalhar com soluções concentradas de ácido clorídrico (12M) , pois estas afetam a estabilidade da resina . Verificou-se também que a hidrazina interfere no processo de eletrodeposição .

Além do mais , Gavine no seu trabalho não apresentou resultados quantitativos sobre o elemento interferente ferro que é o mais crítico para a maioria das amostras ambientais. Resolveu-se então testar outros métodos encontrados na literatura, em particular os trabalhos publicados por Korkisch e Krivanec (1976) e o método proposto na ASTM (1982) .

No método proposto na ASTM (1982) o urânio é quimicamente separado das amostras de água por coprecipitação

com $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O precipitado é dissolvido com HCl conc. e urânio é separado dos outros elementos pela adsorção em uma resina aniônica em meio HCl 8M. Após a percolação da amostra pela coluna o ferro é eliminado com 50ml de uma mistura de HI conc. e HCl 8M numa proporção (1:9). A seguir o urânio é eluído com HCl 0,1M.

Korkisch e Krivanec, (1976), por outro lado, propõem um método para a determinação de urânio e tório em amostras naturais de água, onde a solução carga da amostra de água é preparada em meio ácido cítrico e percolada por uma resina aniônica na forma citrato. Após a remoção total do ferro por lavagem com uma mistura contendo metil isobutil cetona (MIK)-acetona-HCl 1M na proporção (1:8:1), o urânio é eluído com HCl 1M.

Para avaliar a interferência do ferro nos três métodos estudados, realizou-se um experimento seguindo as metodologias descritas pelos autores citados, utilizando-se traçador de ferro-59. Os resultados obtidos se encontram na tabela 2.3.

Embora todos os métodos tenham se mostrado igualmente eficazes na eliminação do interferente ferro, verificou-se que o método citado na ASTM apresentou um rendimento baixo para espectrometria alfa.

Verificou-se, também, que os reagentes utilizados para a eliminação de ferro (hidrazina, HI e MIK-acetona) além de serem caros, podem interferir na etapa da eletrodeposição.

Optou-se, portanto, por um método químico semelhante aos estudados, mas que utiliza uma solução de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) para a eliminação de ferro. O EDTA além de ser um reagente mais acessível no mercado, é um forte complexante de ferro.

TABELA 2.3 Rendimentos obtidos nos métodos de separação de urânio estudados e interferência do ferro

Método estudado	anal. ativ.*	espect. alfa	% eliminação de Fe
Gavine **	92%	74%	94%
ASTM	94%	27%	98%
Korkisch **	93%	70%	96%

solução carga : 66ug U + 6,2mg Fe + ^{59}Fe

* o rendimento foi calculado a partir da ativação com neutrons epitérmicos do eluído e contagem do pico do ^{235}U .

** utilizou-se uma solução de percolação de HCl 8M.

2.2.2 Método Analítico Proposto

Pela literatura, sabe-se que EDTA é um ótimo complexante para ferro enquanto a complexação do U-EDTA é fraca e somente é possível em torno do pH= 3-4. Como a constante de estabilidade do complexo etilenodiaminotetraacetato de ferro (Fe-EDTA) é alta ($K=10^{22}$) (Welcher, 1958 e Flascha, 1959), a separação torna-se viável em pHs mais ácidos, por volta de 2, onde o complexo (Fe-EDTA) ainda é bastante estável.

Com base nos conceitos descritos acima tentou-se usar uma solução contendo EDTA na etapa de eliminação de ferro, trabalhando-se com uma resina aniônica forte em meio clorídrico

que se mostrou eficiente na eliminação da maior parte dos interferentes das amostras ambientais .

O condicionamento da resina em HCl 8M gerou um pH na coluna muito baixo ($\text{pH} < 1$), tornando o complexo Fe-EDTA pouco estável e prejudicando a sua eliminação .

Para manter o pH próximo de 2 optou-se pela utilização de uma resina aniônica forte em meio clorídrico obtida através da percolação de uma solução de NaCl 5M em vez do HCl 8M, conforme sugerido por Gochnarg, (1970).

Em seguida será apresentado o método analítico utilizado para a determinação de urânio no presente trabalho.

SOLUÇÃO CARGA

A solução carga contendo urânio e uma solução de EDTA foi condicionada pela adição de uma solução de NaCl, de forma a atingir uma concentração final 5M em cloreto. O pH da solução foi estabelecido em 2 pela adição de uma solução de HCl 6M .

Tomou-se o cuidado de adicionar EDTA sempre em excesso para a complexação efetiva de todos os possíveis interferentes da amostra .

PURIFICAÇÃO DO URÂNIO

A solução carga foi percolada por uma coluna de 1,5cm de diâmetro contendo 10 ml de resina aniônica forte (Dowex 1x8 de 100 mesh) úmida na forma clorídrica , que foi previamente

condicionada com 50 ml NaCl 5M (pH=2).

Nestas condições o urânio não complexa com EDTA pois seu complexo com cloreto, $UO_2Cl_4^{2-}$, (Chernyaev, 1966), é muito mais forte e será retido na resina.

O contrário acontece com o ferro que tende a formar um complexo mais forte com EDTA do que com cloreto.

Apesar de o complexo Fe-EDTA ser um complexo aniônico este não é retido na resina aniônica, pois se estabelece uma competição entre a solução de NaCl com alta concentração de cloreto (NaCl 5M) e o complexo, sendo o cloreto preferencialmente retido na resina .

A seguir a resina é lavada com uma solução contendo 50 ml NaCl 5M (pH=2) e 2 ml EDTA 0,1 M para a eliminação total do Fe , Th , Pb , Ra , An .

Numa segunda lavagem com 50 ml HCl 6M eliminam-se outros interferentes como Ga , Zr , Co , V , Ge , além de ser retirado o excesso do sal (NaCl) existente na resina .

A eliminação do sal é importante pois sua presença no eluído do urânio provoca a sua cristalização durante a evaporação nas etapas subsequentes .

FLUIÇÃO DO URÂNIO

O complexo de urânio $UO_2Cl_4^{2-}$ retido na resina é eluído pela percolação de 50ml de uma solução de HCl 0,1 M . Essa solução provoca a destruição do complexo devido ao abaixamento da concentração de cloreto na solução . O urânio é eluído da coluna e a solução é evaporada à aproximadamente 1 ml para o preparo da fonte para contagem.

Todas as operações na coluna foram executadas numa

vazão de 0,7 -1,0 ml/min ,pois verificou-se que nessas condições a separação e eluição do urânio são quantitativas.

PREPARO DA FONTE

A solução de urânio evaporada é eletrodepositada por uma reação eletroquímica durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos imersos em um eletrólito .

Pelo processo de eletrodeposição (Mertzig,1979) o urânio é depositado num disco de aço inoxidável (tipo 304) polido a espelho , com 25 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura . Esse disco é colocado sobre um suporte de latão que serve de catodo.Uma célula de lucite é parafusada à base de latão (catodo) e um fio de platina de 1 mm de diâmetro serve de anodo .

As condições para a eletrodeposição quantitativa do urânio são apresentadas a seguir (Mertzig,1979):

solução de eletrólito : 5 ml NH_4Cl sat. pH=1

distância entre os eletrodos : 0,5 cm

área de deposição : 0,8 cm^2

densidade de corrente : 1,5 A/cm^2

tempo de eletrodeposição : 60 min.

O urânio é depositado sobre o catodo e fixado pela adição de 1 ml de NH_4OH conc., um minuto antes do término da eletrodeposição. Terminada a eletrodeposição a solução eletrolítica é retirada e o catodo lavado com água bidestilada. Após a remoção do catodo este é lavado com álcool etílico e seco sob lâmpada de raios infra-vermelho com a finalidade de se

eliminar materiais voláteis e evitar contaminações e danos ao detector , uma vez que as medidas por espectrometria alfa envolvem vácuo durante as contagens.

CONTAGEM

A contagem do urânio eletrodepositado foi feita num espectrômetro alfa EG & ORTEC modelo 576A com um detector de barreira de superfície de 300 mm² de área do tipo horizontal, de tensão de operação de 100 volts.

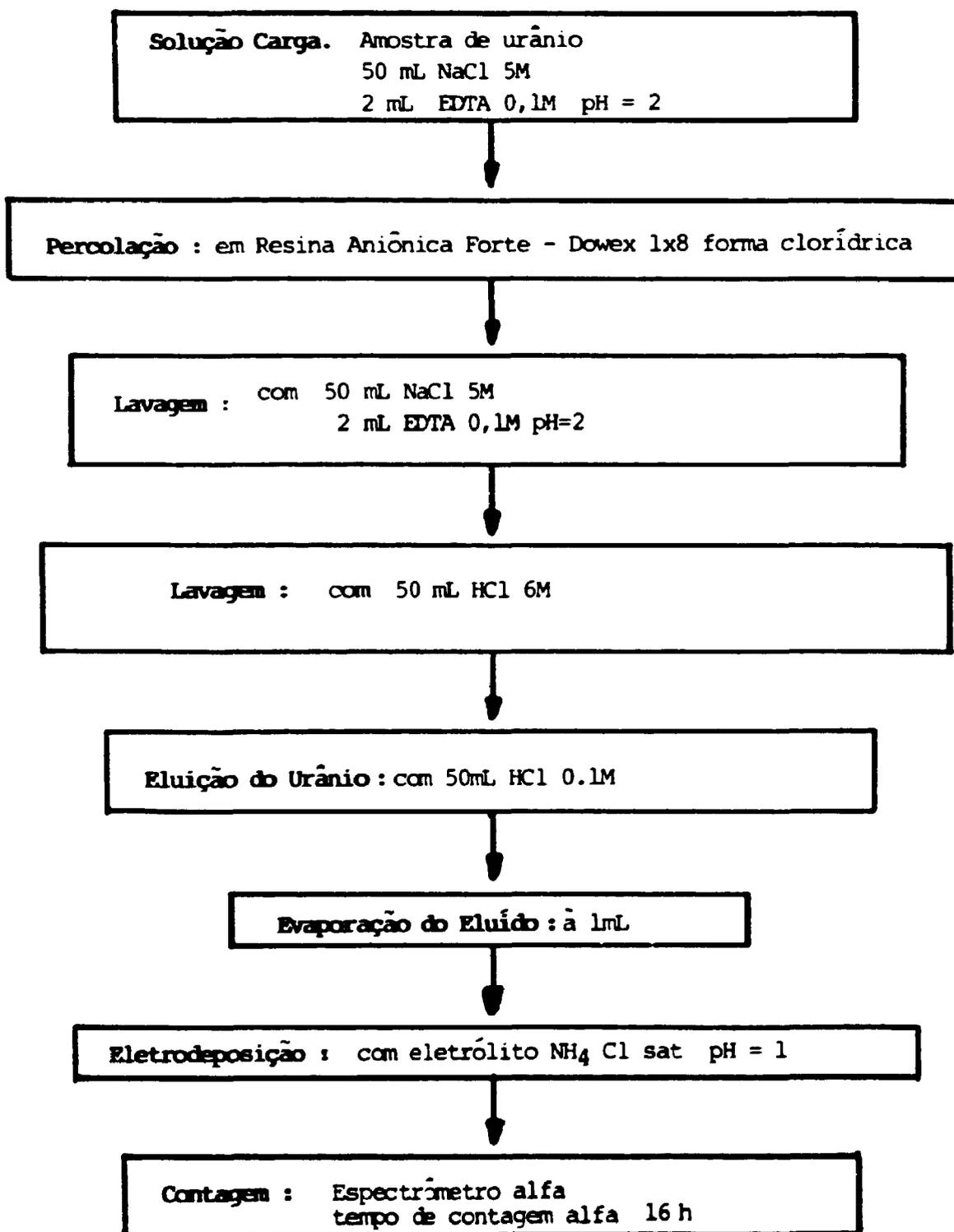
O detector é acoplado , em série , a um Multiplexer-Router EG & ORTEC modelo 476, a um sistema de tratamento de dados ADCAM e a um microcomputador ITAUTEC modelo PCXT-11 1-7000.

O sistema de vácuo utilizado foi da Edwards modelo 0560887, com uma pressão de 10⁻² mbar.

A distância de 2mm foi mantida entre a amostra e o detector e o tempo de contagem foi estabelecido em 60.000 segundos.

Um esquema do método analítico proposto para a determinação de urânio encontra-se na fig.2.3 .

FIG. 2.3 - ESQUEMA DO MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO.



2.3. EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES

2.3.1 Equipamentos e Materiais

Os aparelhos utilizados para a determinação de urânio foram :

- Balança Analítica , marca Mettler modelo AE 50.
- Chapa Aquecedora.
- Fonte de Tensão de 0 - 10 volts , marca Tectrol modelo TC 10-05.
- Bomba de Vácuo , marca Edwards modelo 0560887.
- pHmetro , marca Analion modelo IA 601.
- pipetas automáticas 100ul a 1000ul.
- Célula de eletrodeposição de lucite com base de latão confeccionada pelo IPEN .
- Disco de aço inoxidável polido de 25 mm de diâmetro.
- Fio de Platina de 1mm de diâmetro .
- Espectrômetro alfa EG & ORTEC modelo 576 A com um detector de barreira de superfície de 300 mm² de área ativa com espessura útil de silício de 100microns .
- Multiplexer - Router EG & ORTEC modelo 476 .
- ADCAM (sistema de tratamento de dados).
- Micro Computador ITAU TEC modelo PCXT - II 1-7000.
- Fluorímetro IEN (CNEN) modelo -5015.
- Espectrofotômetro B 342-II - Micronal.
- Detector Proporcional de Fluxo Gasoso - Berthold LB-770.

2.3.2 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água previamente destilada, e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

- Solução Padrão de Urânio :
- Pesaram-se 0,1174g de U_3O_8 nuclearmente puro fornecido pela Johnson Matthey Chemical Limited. O óxido foi então dissolvido com uma mistura de HCl e HNO_3 conc. e depois diluído a 100ml obtendo-se assim uma solução estoque de 1,0g U / l .
- solução de HCl 6M e 0,1M.
- solução de EDTA 0,1 M .
- 10 ml de resina aniônica forte Dowex 1x8 na forma clorídrica 50 - 100 mesh da Sigma Chemical Company .
- solução de NH_4Cl saturada a pH=1 .
- NaCl 5M pH=2.
- H_2SO_4 2N e 0,1M.
- NH_4OH conc.

CAPITULO 3

DADOS EXPERIMENTAIS

Para a implantação do método analítico proposto em rotina foi necessário estabelecer uma série de parâmetros experimentais.

Neste capítulo serão apresentados os estudos realizados para a avaliação da sensibilidade, precisão e exatidão do método proposto.

Determina-se também, a curva de calibração dentro do intervalo de concentração de interesse e utiliza-se o método para a determinação do grau de enriquecimento das amostras. Soluções simuladas contendo altas concentrações de ferro, elemento que interfere na determinação do urânio, são analisadas para verificar se a separação ferro - urânio está sendo satisfatória.

3.1. Determinação da Eficiência de Contagem do Detector

O objetivo da determinação da eficiência de contagem do detector de barreira de superfície é avaliar a fração de partículas alfa absorvida pelo detector.

Para medir a eficiência de contagem do detector para as amostras de urânio, utilizou-se uma fonte de amerício-241 calibrada pelo Laboratório de Metrologia Nuclear do

IPEN, com atividade de 3,96 kBq (em 03.05.89) com um erro de 1,4% para um nível de confiança de 95%.

De acordo com a publicação NCRP nº 58 , o detector de barreira de superfície é muito indicado para a medida da atividade de fontes emissoras de partículas alfa . Como a partícula alfa emitida por uma fonte radioativa é totalmente absorvida no detector, o sistema pode ser calibrado pelo uso de padrões radioativos que tenham partículas alfa com energias que não sejam necessariamente as mesmas da amostra a ser medida.

No presente caso, as energias das partículas alfa emitidas pela amostra de urânio são de 4,20 Mev para U-238 , 4,40 Mev para U-235 e 4,77 Mev para U-234 . A calibração do detector foi feita com uma fonte de amerício cujas partículas alfa são emitidas com energia de 5,48 Mev . Teve-se o cuidado de manter a mesma geometria de contagem para as duas fontes (padrão de amerício e amostra de urânio) , isto é , mesma espessura do disco , mesma área de depósito da fonte e mesma distância fonte - detector .

Para o cálculo da eficiência foram feitas 10 medidas dessa fonte de amerício-241 e as contagens obtidas foram comparadas com a atividade da fonte padrão dada pelo certificado. O tempo de contagem da fonte foi de 10 segundos , a uma distância de 2mm do detector .

A eficiência média de contagem obtida foi de $(29,2 \pm 0,2) \%$ e o coeficiente de variação foi de 0,7%.

3.2. Determinação do Rendimento da Eletrodeposição

Estudou-se o rendimento da eletrodeposição, e a precisão desta etapa do processo para avaliar a sua contribuição no rendimento total da análise. Escolheu-se uma dada concentração de urânio (8 ug) e repetiu-se a eletrodeposição 10 vezes pelo método descrito no item 2.2.2 (Mertzig , 1979).

A amostra eletrodepositada foi contada por 60.000 segundos no espectrômetro alfa e no detector proporcional de fluxo gasoso, que fornece contagem alfa total. Os resultados foram tabelados, sendo obtido um rendimento médio de $(101 \pm 5) \%$ com um coeficiente de variação de 5% para a espectrometria alfa e de $(104 \pm 3) \%$ com um coeficiente de variação de 3% para a medida no detector proporcional de fluxo gasoso.

Conclui-se que a etapa de preparo das fontes contribui muito pouco para o erro total da análise.

3.3. Construção da Curva de Calibração

Quando se deseja analisar amostras com diferentes concentrações de urânio costuma-se construir uma curva de calibração, usando-se uma série de amostras padrão de massas perfeitamente conhecidas, que abranjam uma determinada faixa de interesse.

Construíram-se curvas de calibração para as diferentes técnicas de medidas de urânio disponíveis (espectrometria alfa, alfa total, fluorimetria e espectrofotometria). Optou-se pela apresentação das curvas de calibração dos métodos convencionais para efeito de comparação dos rendimentos obtidos. Deve ser ressaltado, entretanto, que para os objetivos do presente trabalho a técnica de medida por espectrometria alfa é indispensável, pois ela fornece informações adicionais sobre as concentrações discriminadas dos isótopos de urânio presente.

Para construir as curvas de calibração, para os quatro métodos citados acima, escolheram-se sete concentrações diferentes de urânio, variando de 1 ug a 60 ug, obtidas a partir de um padrão de urânio fornecido pela Johnson Matthey.

As curvas de calibração foram construídas após o processamento químico do urânio que envolve a sua separação e purificação, conforme esquema apresentado na fig. 2.3. Para poder construir as quatro curvas de calibração tivemos que processar o dobro da quantidade de urânio para que no eluído final da resina trocadora (50ml) pudessemos dispor de 3 alíquotas conforme elucidado no esquema da fig. 3.1, assim distribuídos:

- 25ml para a espectrometria alfa e alfa total
- 20ml para a espectrofotometria
- 0,1ml para a fluorimetria

Para o processamento de cada uma das sete amostras padrão de urânio propostas para a construção das curvas de calibração foi utilizada uma coluna com diâmetro de 1,5cm. A coluna foi preparada pela adição de 10ml de resina aniônica forte úmida colocando-se 18 de vidro na parte inferior e superior da coluna. Tomou-se o cuidado de utilizar uma quantidade de resina em excesso em relação à concentração de urânio manuseada, sendo a resina reutilizada em vários experimentos.

Estabeleceu-se uma vazão de 0,7-1,0 ml/min , pois verificou-se que essa vazão é suficiente para a separação quantitativa do urânio.

Os resultados obtidos nas várias determinações de urânio após subtração do branco do processo (item 3.5) encontram-se nas tabelas 3.1 , 3.2 , 3.4 e 3.5 . A partir destes dados e aplicando-se o método dos mínimos quadrados obteve-se a equação da reta que melhor representa os resultados experimentais encontrados .

Todas as curvas de calibração construídas a partir das várias técnicas de determinação de urânio (espectrometria alfa , alfa total , espectrofotometria e fluorimetria) apresentaram coeficiente de correlação maior ou igual a 0,99 o que indica a existência de uma boa correlação linear entre a medida experimental e a concentração de urânio . Além do mais pode-se afirmar que as técnicas de espectrometria alfa , alfa total e espectrofotometria são igualmente sensíveis .

FIGURA 3.1 - PROCEDIMENTO ANALÍTICO A PARTIR DA ELUIÇÃO DO URÂNIO PARA A CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

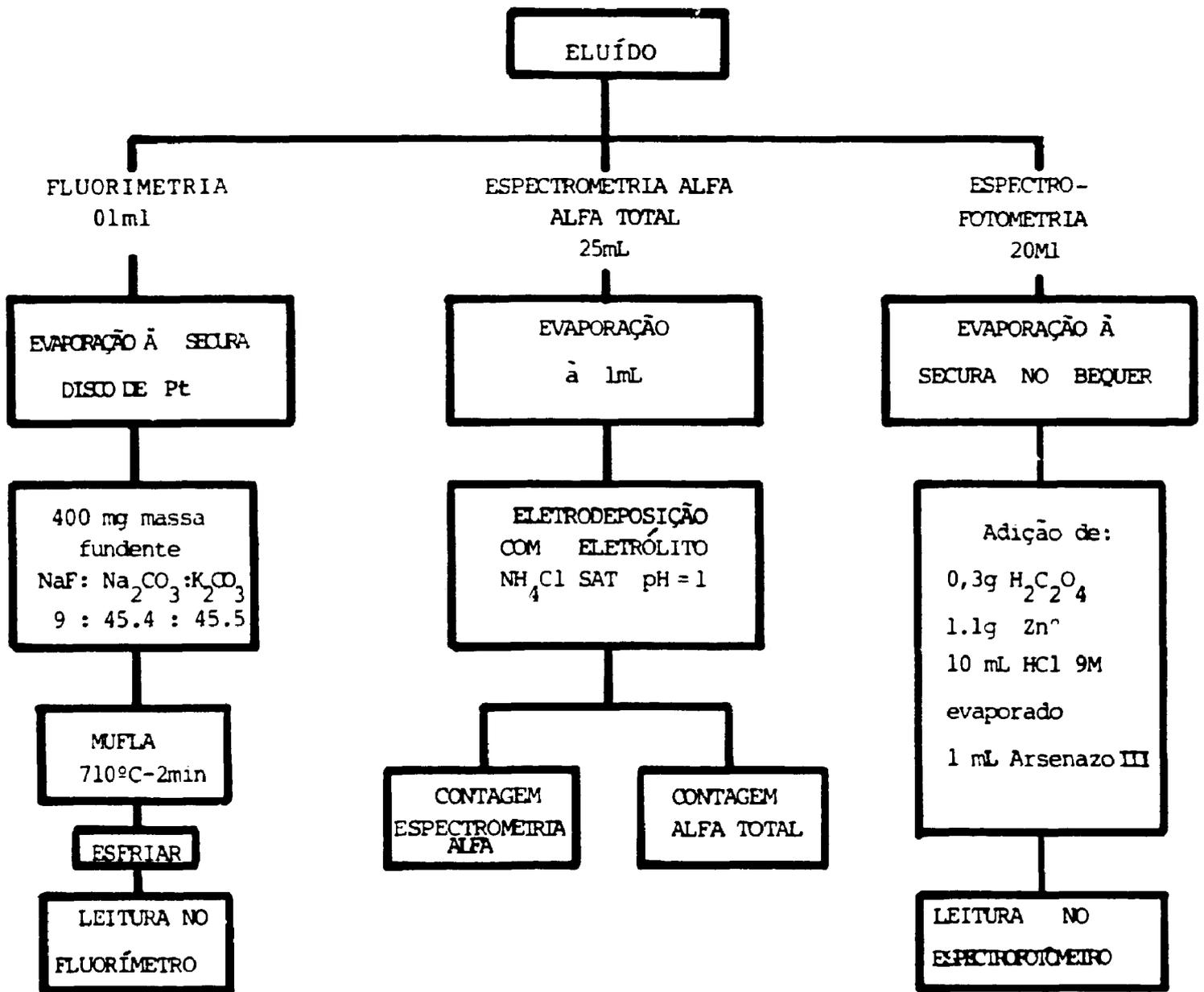


TABELA 3.1 - Curva de Calibração - Espectrometria Alfa

**Resultados da atividade de urânio encontrados em
função da massa adicionada**

massa adicionada (ug)	contagem obtida (cps)	atividade * (Bq)
60,0	0,287	0,982
30,0	0,143	0,491
15,0	0,0674	0,231
7,0	0,0368	0,126
4,0	0,0218	0,0746
2,0	0,00993	0,0340
1,0	0,00473	0,0162

Tempo de Contagem : 60.000 segundos

Atividade do Branco : 0,0034 Bq

* atividade obtida a partir da eficiência de contagem do detector
29,2 % (item 3.1).

A equação da reta (curva de calibração) obtida para esses
pontos foi :

$$y = 0,0163 x + 0,00238$$

e o coeficiente de correlação 0,9997

onde :

y = atividade obtida (Bq)

x = massa adicionada (ug)

TABELA 3.2 - Curva de Calibração - Alfa Total

Resultados da atividade de urânio encontrados em
função da massa adicionada

massa adicionada (ug)	atividade obtida *
	(Bq)
60,0	0,955
30,0	0,484
15,0	0,233
7,0	0,132
4,0	0,0748
2,0	0,0388
1,0	0,0208

Tempo de Contagem = 900 min.

Atividade do Branco = 0,0022 Bq

* atividade obtida a partir da eficiência de contagem do detector
30,4 % .

A equação da reta (curva de calibração) obtida para esses
pontos foi :

$$y = 0,0157 x + 0,00913$$

e o coeficiente de correlação 0,9997.

onde :

y = atividade obtida (Bq)

x = massa adicionada (ug)

TABELA 3.3 - Curva de Calibração - Espectrofotometria

**Resultados da absorvância encontrados em função
da massa adicionada**

massa adicionada (ug)	absorvância obtida (A)
24,0	0,787
12,0	0,391
5,6	0,207
3,2	0,132
1,6	0,054
0,8	0,032

Absorvância do Branco = 0,008 A

A equação da reta (curva de calibração) obtida para esses pontos foi :

$$y = 0,0322 x + 0,0127$$

e o coeficiente de correlação 0,9993 .

onde :

y = absorvância obtida (A)

x = massa adicionada (ug)

TABELA 3.4 - Curva de Calibração - Fluorimetria

**Resultados da fluorescência encontrados em função
da massa adicionada**

massa adicionada (ug)	fluorescência obtida (IRF)
0,24	238,7
0,12	96,3
0,06	54,4
0,028	25,2
0,016	15,3
0,008	8,5
0,004	5,4

Fluorescência do branco : 0,46 IRF

IRF : Intensidade Relativa de Fluorescência

A equação da reta (curva de calibração) obtida para esses pontos foi :

$$y = 969,007 x - 2,465$$

e o coeficiente de correlação 0,9950

onde :

y = fluorescência obtida (IRF)

x = massa adicionada (ug)

3.4. Determinação do Rendimento Global do Método

O rendimento global do método químico expressa o rendimento de todas as etapas do processo até a leitura final no espectrômetro alfa, incluindo a eletrodeposição do urânio. Para efeito de comparação foram calculados, paralelamente, os rendimentos das demais técnicas de medidas disponíveis (item 3.3)

Para a determinação do rendimento global do processo utilizou-se uma mesma solução padrão de urânio.

Foram processadas 9 amostras com a mesma quantidade de urânio (10ug U) para poder determinar o rendimento global do processo para os quatro métodos de medida de urânio, isto é, espectrometria alfa, alfa total, fluorimetria e espectrofotometria. A massa de urânio escolhida para esse estudo foi tal que, na etapa da medida final, a solução contivesse 5 ug de urânio, quantidade essa que é normalmente encontrada nas amostras ambientais. As análises foram executadas com o dobro da quantidade de urânio para que no eluído final da resina trocadora pudéssemos dispor de 3 alíquotas, conforme esquematizado na figura 3.1.

Nas tabelas 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 estão relacionadas as massas de urânio recuperadas e os respectivos rendimentos para os quatro métodos de medida estudados. Em todas as medidas de urânio foram descontados os respectivos brancos. O rendimento médio (R), o coeficiente de variação (V^2) e o erro médio relativo (E_{rel}) obtidos estão apresentados nas respectivas tabelas.

Comparando-se os resultados obtidos nas tabelas 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 para R , V^2 e E_{rel} conclui-se que os métodos estudados são igualmente precisos e exatos, com coeficientes de variação oscilando entre (5 e 14)% e erros relativos oscilando entre (2 e 10)% .

No caso da determinação por espectrometria alfa os rendimentos foram avaliados a partir da atividade específica do urânio e a partir da curva de calibração . A massa obtida pela curva de calibração corrige os erros experimentais e portanto o rendimento está englobado . No caso da utilização da massa específica, o rendimento deve ser levado em conta para cada amostra a ser analisada . O ideal para a análise de amostras ambientais seria a utilização de um padrão interno U-232 que dá o rendimento global de cada determinação específica .

A determinação por espectrometria alfa apresenta a desvantagem de ser um método moroso pois a medida final requer contagens de aproximadamente 60.000 segundos . Por outro lado ela é a única das técnicas apresentadas que fornece informações adicionais quanto às concentrações discriminadas dos vários isótopos de urânio, o que possibilita o cálculo do grau de enriquecimento da amostra .

TABELA 3.5. Rendimento Global do Método - Espectrometria Alfa

ATIV. OBTIDA (Bq)	MASSA * (ug)	RENDIMENTO (%)	MASSA ** (ug)	RENDIMENTO (%)
0,0824	4,47	89,4	4,91	89,4
0,0859	4,66	93,2	5,12	102,4
0,0819	4,44	88,8	4,88	97,6
0,0753	4,08	81,6	4,48	89,6
0,0890	4,83	96,6	5,32	106,4
0,0835	4,53	90,6	4,98	99,6
0,0860	4,67	93,4	5,13	102,6
0,0855	4,64	92,5	5,10	102,0
0,0890	4,83	96,6	5,32	106,4

R = (91 ± 5)%

R = (100 ± 5)%

\bar{V} = 5%

\bar{V} = 5%

Erel = 8%

Erel = 0,5%

massa adicionada = 5 ug

atividade do branco = 0,0034 Bq

tempo de contagem = 60.000 s

* massa obtida a partir da atividade específica do urânio:

$1,843 \times 10^4$ Bq / g U (item 3.7.3)

** massa obtida a partir da curva de calibração (tabela 3.1)

R : rendimento quântico médio

\bar{V} : coeficiente de variação

Erel : erro médio relativo

TABELA 3.6 - Rendimento Global do Método - Alfa Total

atividade obtida (Bq)	massa * (ug)	rendimento (%)
0,089	4,82	96,4
0,089	4,66	93,2
0,080	4,33	86,6
0,069	3,73	74,6
0,093	5,04	100,8
0,087	4,71	94,2
0,097	5,25	105,0
0,088	4,76	95,2
0,092	4,98	99,6

$$R = (94 \pm 9)\%$$

$$\bar{v} = 9\%$$

$$E_{rel} = 6\%$$

massa adicionada = 5 ug

atividade do branco = 0,022 Bq

tempo de contagem = 900 min.

* massa obtida a partir da atividade específica do urânio:

$$1,843 \times 10^{-4} \text{ Bq / g U (item 3.7.3)}$$

R : rendimento químico médio

\bar{v} : coeficiente de variação

E_{rel} : erro médio relativo

TABELA 3.7 Rendimento Global do Método - Espectrofotometria

absorbância (A)	massa* (ug)	rendimento (%)
0,154	4,19	104,7
0,140	3,80	95,0
0,134	3,63	90,7
0,119	3,22	80,5
0,145	3,94	98,5
0,154	4,19	104,7
0,172	4,69	117,2
0,175	4,80	120,0
0,167	4,56	114,0

$$R = (103 \pm 13)\%$$

$$\bar{V} = 13\%$$

$$E_{rel} = 3\%$$

massa adicionada = 4 ug

atividade do branco = 0,008 A

comprimento de onda = 665 nm

* massa obtida da medida da absorbância do complexo U-Arsenazolll em função da concentração de urânio.

R : rendimento químico médio

\bar{V} : coeficiente de variação

E_{rel} : erro médio relativo

TABELA 3.8 Rendimento Global do Método - Fluorimetria

fluorescência obtida (IRF)	massa* (ug)	rendimento (%)
15,24	0,0142	71,0
16,24	0,0152	76,0
17,24	0,0163	81,5
20,24	0,0194	97,0
16,64	0,0163	81,5
19,34	0,0191	95,5
22,24	0,0221	110,5
19,84	0,0196	98,0
19,54	0,0196	98,0

$$R = (90 \pm 13)\%$$

$$V = 14\%$$

$$E_{rel} = 10\%$$

massa adicionada = 0,02 ug de U

fluorescência do branco : 0,46 IRF

* massa obtido pelo cálculo $x = \frac{P (A - B)}{C - B}$ (ug/0,1ml)

onde A : IRF de 0,1ml da amostra

B : IRF do ensaio branco

C : IRF do padrão de urânio adicionado

P : volume do padrão (0,1 ml)

IRF : Intensidade Relativa de Fluorescência

R : rendimento químico médio

V : coeficiente de variação

E_{rel} : erro médio relativo

3.5. Determinação do Branco do Processo

A avaliação do branco consiste em fazer uma determinação em separado, na qual a amostra é omitida nas as operações executadas são exatamente as mesmas. O objetivo é a verificação do efeito das impurezas introduzidas pelos reagentes e pela resina utilizados.

Para a determinação do branco do processo foram processadas duas amostras sem urânio pelo método proposto (fig.2.3), sendo sempre utilizada uma resina regenerada.

No eluído da resina efetuaram-se as determinações de urânio por espectrofotometria, espectrometria alfa, alfa total e fluorimetria. Os resultados obtidos se encontram na tabela 3.9.

TABELA 3.9 Medida do Branco do Processo

Método Utilizado	medida obtida *
espectrometria alfa	0,0034 Bq
alfa total	0,0022 Bq
espectrofotometria	0,008 A
fluorimetria	0,46 IRF

* média de duas determinações

3.6. Determinação do Limite Inferior de Detecção

A determinação do limite inferior de detecção (LID) teórico do método para um nível de confiança de 95% foi obtida a partir da expressão abaixo (Mercier e Cavadore, 1985):

$$LID = 4 \sqrt{\frac{2RF}{t}} \cdot \frac{1}{RM} \cdot \frac{1}{RC}$$

onde:

LID : Limite Inferior de Detecção (Bq)

RF : Radiação de Fundo (cps)

t. : Tempo de contagem (s)

RM : Rendimento Global do Método Químico : 91 %

RC : Eficiência de Detecção do Sistema : 29,2 %

Para um tempo de contagem de 60.000 segundos obteve-se uma radiação de fundo sem amostra de 5 contagens o que corresponde a um LID teórico de $7,9 \times 10^{-4}$ Bq .

3.7. - Determinação da Atividade Específica do Padrão de Urânio Utilizado

O objetivo deste estudo é calcular a atividade específica do padrão de urânio utilizado para a construção da curva de calibração (atividade em função da massa adicionada) apresentada no item 3.3. Essa atividade específica foi usada para o cálculo das massas no estudo do rendimento global do método proposto.

3.7.1. Determinação da Atividade Específica dos Isótopos de Urânio Natural e suas Razões de Atividade

A atividade específica de um radioisótopo é obtida pela expressão abaixo :

$$A'' = \frac{0,693 \cdot m \cdot N_A}{T_{1/2} \cdot MA}$$

onde : A'' : atividade específica (Bq/g)

m : massa da amostra (1g)

N_A : número de Avogadro = $6,025 \times 10^{23}$ átomos/mol

MA : massa atômica (g)

$T_{1/2}$: meia vida (a)

Na tabela 3.10 são apresentadas as atividades específicas dos isótopos de urânio, calculadas a partir de dados extraídos do "Table of Isotopes" editado por Lederer and Shirley, 1978.

TABELA 3.10 - Atividade específica dos isótopos de urânio.

Isótopos	T 1/2 (a)	MA (g)	A''(Bq/g isot.)
^{238}U	$4,4683 \times 10^9$	238,0289	$1,2436 \times 10^{-4}$
^{234}U	$2,3415 \times 10^5$	236,0456	$2,3932 \times 10^{-4}$
^{235}U	$7,038 \times 10^8$	235,0439	$7,9959 \times 10^{-4}$
$^{234\text{m}}\text{U}$	$2,446 \times 10^{-4}$	234,0409	$2,3106 \times 10^{-6}$

Conhecendo-se a porcentagem em peso dos isótopos do urânio natural (99,27% para o U-238, 0,72% para o U-235 e 0,0057% para o U-234) e suas atividades específicas (tabela 3.10) , pode-se calcular a atividade específica do urânio natural, obtendo-se o valor de $2,55 \times 10^4$ Bq/g Unat.

Com a atividade específica dos isótopos de urânio da tabela 3.10 pode-se, também, calcular suas razões de atividade para o urânio natural obtendo-se:

$${}^{234}\text{U} / {}^{238}\text{U} = 1,0113$$

$${}^{235}\text{U} / {}^{238}\text{U} = 0,0461$$

O isótopo ${}^{234}\text{U}$ apesar de ter uma baixa abundância isotópica apresenta uma atividade equivalente ao do ${}^{235}\text{U}$, isto porque o ${}^{234}\text{U}$ tem meia vida curta e portanto atividade específica alta.

3.7.2. Determinação das Razões de Atividade do Padrão de Urânio Utilizado

Para a determinação das razões de atividade pode-se utilizar amostras com qualquer concentração de urânio , uma vez que essa razão independe da massa de urânio presente.

Para se obter uma estatística de contagem razoável para o pico do U-235 a contagem das amostras deve ser feita por 64 horas , isto é, durante um fim de semana.

Na tabela 3.11 encontram-se os resultados das atividades dos isótopos do urânio e na tabela 3.12 as respectivas razões de atividade para as amostras de urânio utilizadas no estudo do rendimento global do método (item 3.4)

TABELA 3.11 - Atividade dos Isótopos do Padrão Utilizado

	Ativ. ²³⁵ U (cps)	Ativ. ²³⁴ U (cps)	Ativ. ²³² U (cps)
	0,0164	0,0079	0,00073
	0,0176	0,0077	0,00058
	0,0171	0,0072	0,00101
	0,0156	0,0064	0,00073
	0,0181	0,0081	0,00079
	0,0174	0,0073	0,00073
	0,0180	0,0083	0,00070
	0,0173	0,0076	0,00054
	0,0181	0,0081	0,00102
média	0,0173 ± 0,0008	0,0076 ± 0,0006	0,00076 ± 0,00016
√	5%	8%	22%

TABELA 3.12 Razões de Atividade do Padrão Utilizado

	²³⁵ U/ ²³² U	²³⁴ U/ ²³² U
	0,0447	0,4817
	0,0332	0,4375
	0,0593	0,4210
	0,0470	0,4102
	0,0435	0,4475
	0,0421	0,4195
	0,0387	0,4611
	0,0314	0,4393
	0,0563	0,4475
média	0,0440 ± 0,0094	0,4406 ± 0,0223
√	21%	5%

O desvio padrão relativo obtido para a razão de atividade do $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ apresentou valor mais alto (21%) pelo fato do pico do ^{235}U ser de menor intensidade e, portanto, não apresentar uma boa estatística de contagem.

Comparando-se a razão de atividade calculada a partir do padrão utilizado (tabela 3.12) com a razão de atividade calculada a partir do urânio natural (item 3.7.1) verifica-se que a razão de atividade do $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ é coincidente, portanto, o padrão utilizado não é enriquecido em ^{235}U . Mas, comparando-se a razão de atividade do $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, observa-se que o seu valor para o padrão utilizado é aproximadamente a metade do valor obtido para o urânio natural, embora o padrão utilizado tenha sido classificado como urânio natural. Esse desequilíbrio será discutido no item 3.7.3.

3.7.3. Determinação da Atividade Específica do Padrão de Urânio Utilizado

O padrão de urânio usado nos experimentos é um padrão de urânio nuclearmente puro fornecido pela Johnson Matthey Chemicals Limited. Apesar de esse padrão ser considerado como urânio natural, observou-se através da determinação de suas razões de atividade que a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ é 40% do valor normalmente encontrado para o urânio natural.

Na literatura encontram-se valores para a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que variam de 0,4 a 1,5 (Joshi et al, 1983), (Aleta et al, 1987), (Hussain e Krishnaswami, 1980), (Horton, 1985) para amostras consideradas urânio natural não enriquecido. Várias explicações são encontradas para esse comportamento.

Joshi e Ganguly, (1976) afirmam que essa variação da razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pode ser atribuída ao mecanismo de

recuo alfa, que ocorre durante o decaimento natural do ^{235}U provocando a oxidação do ^{235}U à +6, com a formação do íon urânio mais solúvel que o progenitor ^{235}U .

Cherdyntsev, (1955) sugere que o ^{235}U é deslocado pelo recuo alfa nos defeitos do cristal onde se torna mais lábil.

Rosholt et al, (1963), por outro lado, propõem que a energia de recuo durante o decaimento radioativo é suficiente para quebrar a ligação química, provocando a perda de dois elétrons com alteração do estado de oxidação do ^{235}U para +6.

Portanto no meio ambiente ^{235}U se encontra geralmente na forma oxidada +6 que é mais reativa que a forma +4 do pai ^{235}U , logo a sua migração será diferente dependendo das características do meio circundante, modificando a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas amostras.

Conclui-se que não se pode utilizar a atividade específica do urânio natural calculado no item (3.7.1), uma vez que a proporção do ^{235}U em amostras naturais é variável.

É necessário, portanto, determinar a atividade específica para cada amostra de urânio natural a ser utilizada.

Para a determinação da atividade específica do padrão de urânio utilizado no presente estudo partiu-se das atividades médias obtidas na tabela 3.11.

Conhecendo-se as atividades médias dos isótopos do urânio pode-se calcular a porcentagem em peso dos isótopos na amostra usando-se a atividade específica de cada isótopo, como mostra a tabela 3.13.

Sabendo-se a porcentagem em peso dos isótopos na amostra (tabela 3.13) e suas atividades específicas (tabela 3.10), pode-se calcular a atividade específica do padrão de urânio utilizado, obtendo-se o valor de $1,843 \times 10^4$ Bq/g U.

Este valor de atividade específica foi utilizado para o cálculo das massas na determinação do rendimento do método, item 3.4.

TABELA 3.13 - Cálculo da porcentagem em peso dos isótopos

Isótopo	A (Bq)	A ^o (Bq/g isot.)	m (ug)*	% em peso
²³⁸ U	0,0592	1,2436x10 ⁻⁴	1,39	99,3
²³⁴ U	0,0260	2,3106x10 ⁻²	3,29x10 ⁻³	0,0024
²³⁵ U	0,00260	7,9959x10 ⁻⁴	0,95x10 ⁻²	0,67

massa total = 1,399533 ug

A : atividade média experimental (Bq)

(dados da tabela 3.11 calculados em Bq)

A^o : atividade específica do isótopo (tabela 3.10)

* : massa obtida a partir da atividade específica do isótopo

3.8 - Construção da Curva de Calibração (Razão de Atividade em função da Razão Isotópica)

A determinação das razões de atividade dos vários isótopos de urânio permite a avaliação do grau de enriquecimento do urânio nas amostras .

Quando se deseja determinar a razão isotópica de uma amostra de urânio , na prática pode-se expressá-la pela razão das atividades a_{235U}/a_{238U} e a_{234U}/a_{238U} .

Para a construção da curva de calibração razão de atividade em função de razão isotópica dispõe-se de três padrões, cujos valores certificados se encontram na tabela 3.14.

TABELA 3.14. - Porcentagem Isotópica dos Padrões de Urânio Utilizados

amostra	%P a_{234U}	%P a_{235U}	%P a_{234U}	%P a_{238U}
U-200 20%	0,1229	19,811	0,2103	79,856
U-030 3%	0,0187	3,009	0,0202	96,953
U-nat	0,0057	0,720	--	99,270

U -200 Padrão isotópico de urânio da NBS - enriquecido a 20%

U -30 Padrão isotópico de urânio da NBS - enriquecido a 3%

U -nat Padrão de urânio natural fornecido pelo IPEN

%P : porcentagem em peso dos isótopos

Esses padrões foram solubilizados com HNO_3 . Para cada solução padrão de urânio prepararam-se cinco fontes por eletrodeposição pelo processo descrito no item 2.2.2 , tomando-se o cuidado de eletrodepositar aproximadamente a mesma massa de urânio (7 a 9 ug) para todos os padrões , minimizando o problema da autoabsorção.

As atividades médias obtidas para cada isótopo nas soluções padrões de urânio estão relacionadas na tabela 3.15 .

TABELA 3.15 - Atividade média dos isótopos de urânio nos padrões

Padrões	Ativ. ^{235}U (cps)	Ativ. ^{238}U (cps)	Ativ. ^{234}U (cps)
U-200	$0,0645 \pm 0,0019$	$0,0849 \pm 0,0045$	$1,7233 \pm 0,0724$
U-30	$0,0784 \pm 0,0072$	$0,0128 \pm 0,0005$	$0,2770 \pm 0,0126$
U-nat	$0,1060 \pm 0,0024$	$0,0040 \pm 0,0004$	$0,1068 \pm 0,0050$

Para a construção da curva de calibração foi necessário calcular as razões isotópicas e as razões de atividade $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, a partir dos dados constantes nas tabelas 3.14 e 3.15, respectivamente. Os resultados obtidos para as razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ encontram-se na tabela 3.16 e 3.17, respectivamente.

TABELA 3.16 - Razões de atividade e razões isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

Padrão	Razão de Atividade	Razão isotópica
U-200	$1,3163 \pm 0,0798$	0,2481
U-30	$0,1633 \pm 0,0497$	0,0310
U-nat	$0,0380 \pm 0,0039$	0,0072

TABELA 3.17 - Razões de atividade e razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Padrão	Razão de atividade	Razão isotópica
U-200	$26,7178 \pm 2,6982$	0,001539
U-30	$3,5332 \pm 0,3621$	0,000193
U-nat	$1,0075 \pm 0,0524$	0,0000574

Com base nos dados das tabelas 3.16 e 3.17 construiram-se as curvas de calibração (razão de atividade em função de razão isotópica) obtendo-se as seguintes equações :

-Para a razão $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$;

$$y = 5,30887 x + 0,00087$$

$$r = 0,99999$$

onde:

$$y = \text{razão de atividade } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$$

$$x = \text{razão isotópica } ^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$$

$$r = \text{coeficiente de correlação}$$

- para a razão $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$

$$y = 17301,22453 x + 0,09984$$

$$r = 0,99998$$

onde :

$$y = \text{razão de atividade } ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$$

$$x = \text{razão isotópica } ^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$$

3.9 Determinação de Urânio e suas Razões Isotópicas

3.9.1 Amostra Enriquecida

Para este estudo foi utilizada uma amostra padrão de urânio enriquecido fornecida pelo Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN/CNEN/SP .

Esta amostra foi solubilizada em HNO_3 e depois eletrodepositada pelo método do item 2.2.2 . Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.18 e o espectro correspondente na fig 3.2 .

TABELA 3.18 - Atividade Obtida para a Amostra

Isótopo	Ativ. (Bq)
^{235}U	0,0905
^{238}U	0,0226
^{234}U	0,6807

Com os valores das atividades da tabela 3.18 calcularam-se as razões de atividade para $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, obtendo-se :

$$^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0,2497$$

$$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U} = 7,5215$$

Esses valores foram substituídos nas respectivas equações das curvas de calibração (razão de atividade em função da razão isotópica) e assim determinaram-se os valores das razões isotópicas :

$$^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0,04687$$

$$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0,000429$$

O grau de enriquecimento em ^{235}U da amostra analisada foi calculada desprezando-se a porcentagem em peso do ^{234}U , obtendo-se o valor de 4,5%.

Comparando-se esse valor obtido com o valor determinado pela espectrometria de massa, fornecido pelo Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN (4,3%), verifica-se uma boa concordância dos resultados.

3.9.2 Amostra de Efluente Líquido

A amostra de efluente líquido foi primeiramente filtrada e depois o urânio foi separado pelo método proposto neste trabalho (fig.2.3). A fonte assim preparada foi contada no espectrômetro alfa sendo o espectro obtido apresentado na fig.3.3.

A partir da atividade encontrada para cada um dos isótopos (tabela 3.19) pode-se calcular a massa total do urânio presente na amostra.

TABELA 3.19 Atividade dos Vários Isótopos no Efluente Líquido

isótopo	Ativ. (Bq)	massa * (ug)
^{235}U	0,0797	6,41
^{238}U	0,00384	0,048
^{234}U	0,1007	0,00043

$$\text{massa total} = 6,458 \text{ ug U}$$

* massa calculada a partir da atividade específica dos isótopos (tabela 3.10).

Com os valores das atividades apresentados na tabela 3.19 calculou-se as razões de atividade para $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, obtendo-se :

$$^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,0482$$

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,263$$

Esses valores foram substituídos nas respectivas equações das curvas de calibração (razão de atividade em função da razão isotópica) , determinando-se assim os valores das razões isotópicas :

$$^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,00891$$

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,0000672$$

Comparando-se os valores das razões isotópicas obtidos para essa amostra de efluente líquido com os valores teóricos de urânio natural (0,00725 para a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e 0,0000574 para a razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) verifica-se uma boa concordância dos resultados , indicando que a amostra de efluente líquido considerada contém urânio natural.

3.9.3 Amostra Simulada com Alta Concentração de Ferro

A alta concentração relativa de ferro presente nas amostras ambientais de solo e sedimentos dificulta muito a determinação da razão isotópica do urânio por espectrometria alfa. Apesar de o método proposto (fig.2.3) eliminar 98% do ferro inicialmente presente na amostra , a proporção de ferro em relação ao urânio encontrada na etapa da eletrodeposição ainda interfere significativamente. Por essa razão as fontes produzidas nestas condições geram depósitos espessos e os espectros obtidos por espectrometria alfa apresentarão picos muito largos, dificultando ou impossibilitando a avaliação das razões

isotópicas .

Para solucionar esse problema optou-se por uma segunda percolação da solução por uma coluna contendo uma resina aniônica forte em meio sulfúrico .

O meio sulfúrico 0,1M apresenta um alto coeficiente de distribuição para o urânio nesta resina , enquanto que o coeficiente de distribuição para ferro é baixo , proporcionando desta maneira uma separação eficaz destes dois íons.

O processo aplicado baseia-se no trabalho de Baltakmens,(1975) , que realiza a separação do urânio em dois estágios . No primeiro estágio utiliza-se uma resina aniônica em meio clorídrico (HCl 8N) , sendo a eluição do urânio realizada com HCl 0,1M . O eluído é então evaporado à secura , o resíduo dissolvido com 5ml H_2SO_4 2N e depois diluído a 100ml. No segundo estágio percola-se a solução obtida por resina aniônica forte condicionada em meio H_2SO_4 0,1M . O urânio é eluído da coluna com uma solução de HCl 0,5M .

Para realizar esse experimento simulou-se uma solução contendo uma proporção de urânio e ferro de 1 : 1000 . No primeiro estágio do procedimento optou-se pelo método proposto no presente trabalho (fig.2.3) e no segundo estágio pelo método de Baltakmens,(1975) . Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.20 .

Analisando os resultados apresentados na tabela 3.20 e o espectro obtido (fig.3.4), verificou-se que a metodologia proposta neste item proporcionou uma boa discriminação dos picos (^{235}U , ^{232}U e ^{238}U), indicando que a eliminação de ferro foi satisfatória e permitindo o cálculo das razões isotópicas.

TABELA 3.20 Atividades da Amostra Simulada

Isótopo	Ativ. (Bq)	massa * (ug)
^{238}U	0,0988	7,94
^{235}U	0,00356	0,0445
^{234}U	0,0560	0,00024

massa total = 7,98 ug U

* massa calculada a partir da atividade específica do isótopo

massa adicionada de padrão de urânio : 10ug

massa adicionada de ferro : 10mg

rendimento químico = 80 %

FIGURA 3.2 - ESPECTRO DA AMOSTRA ENRIQUECIDA.

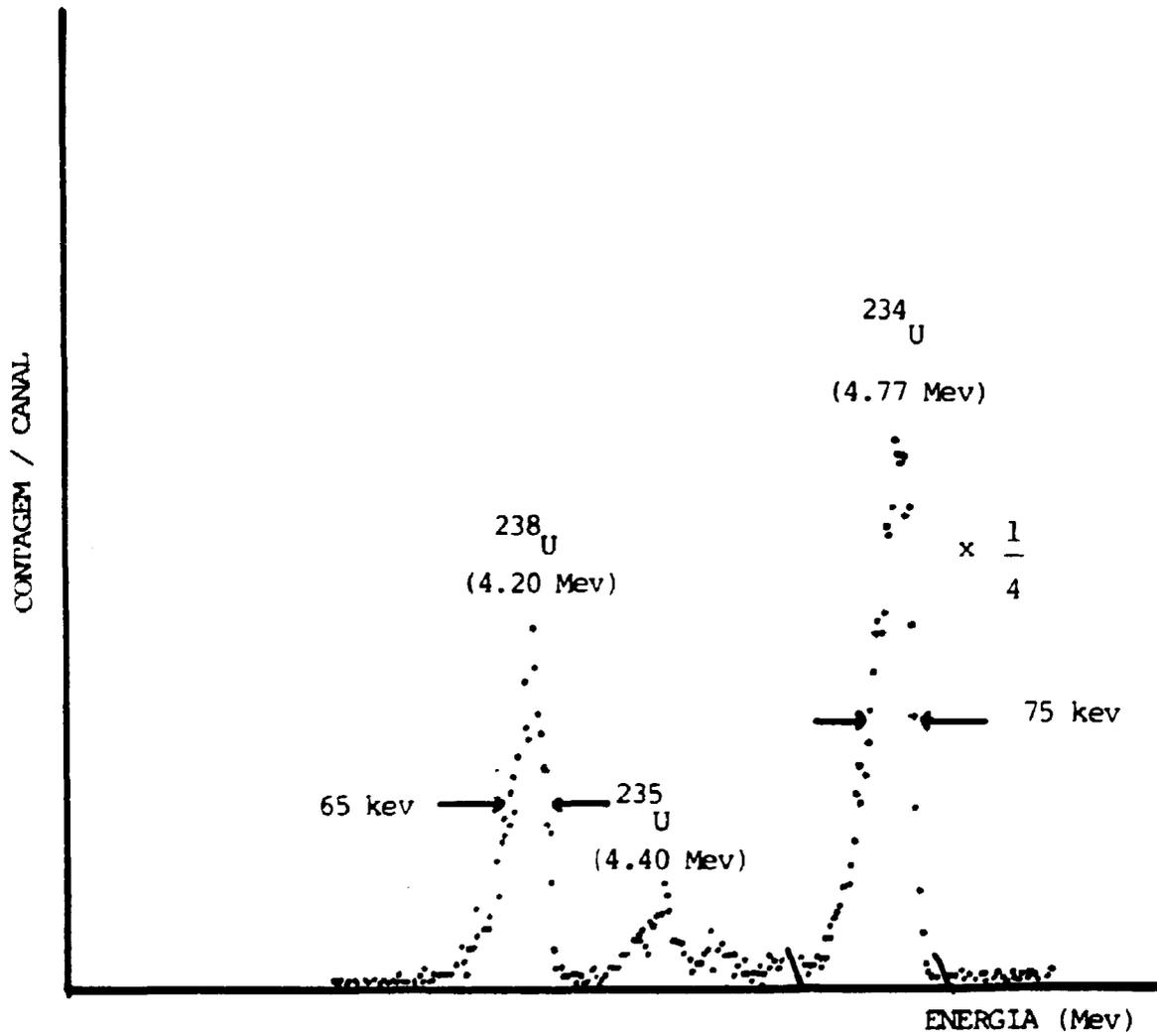


FIGURA 3.3 - ESPECTRO DA AMOSTRA DE EFLUENTE LÍQUIDO

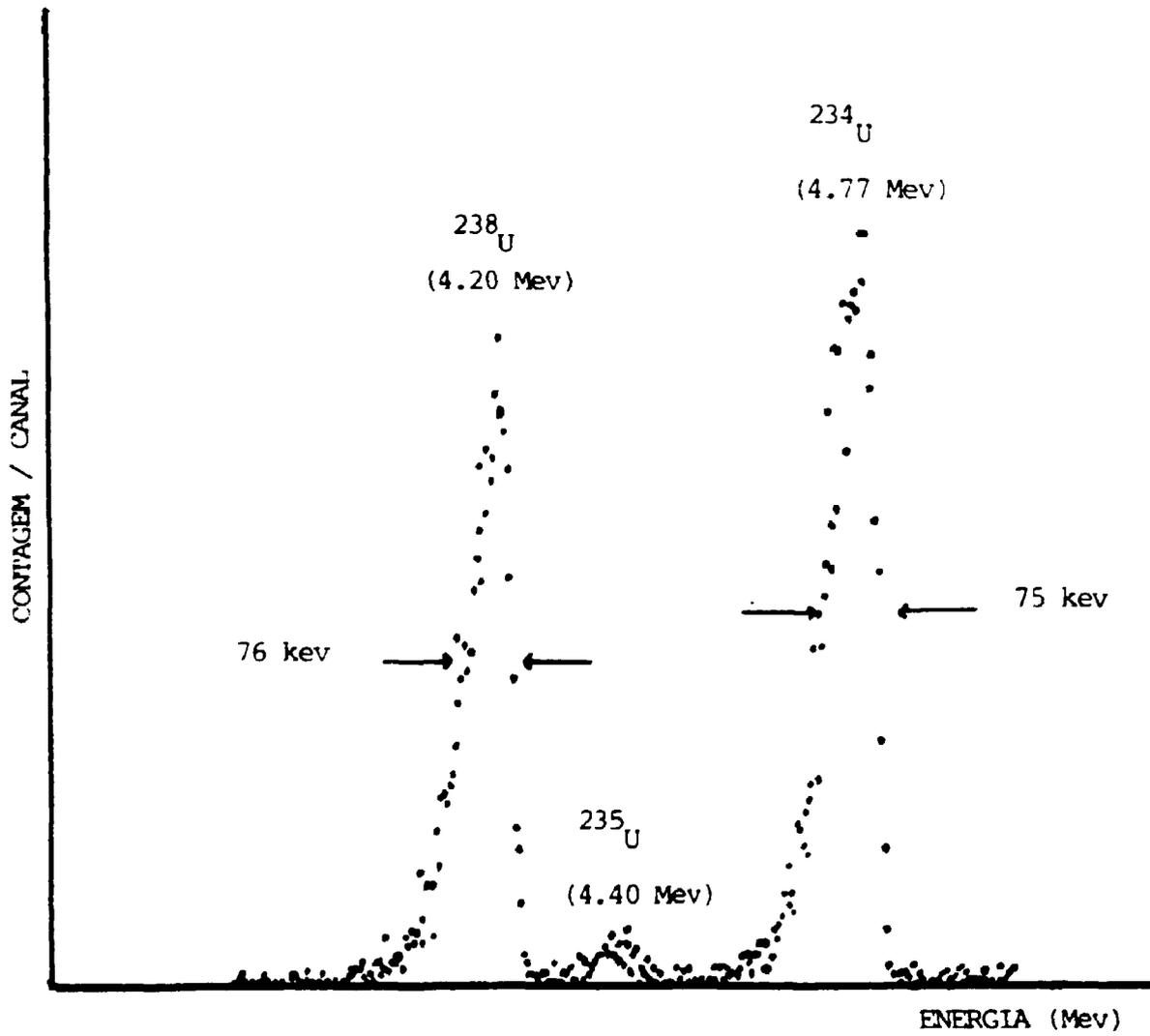
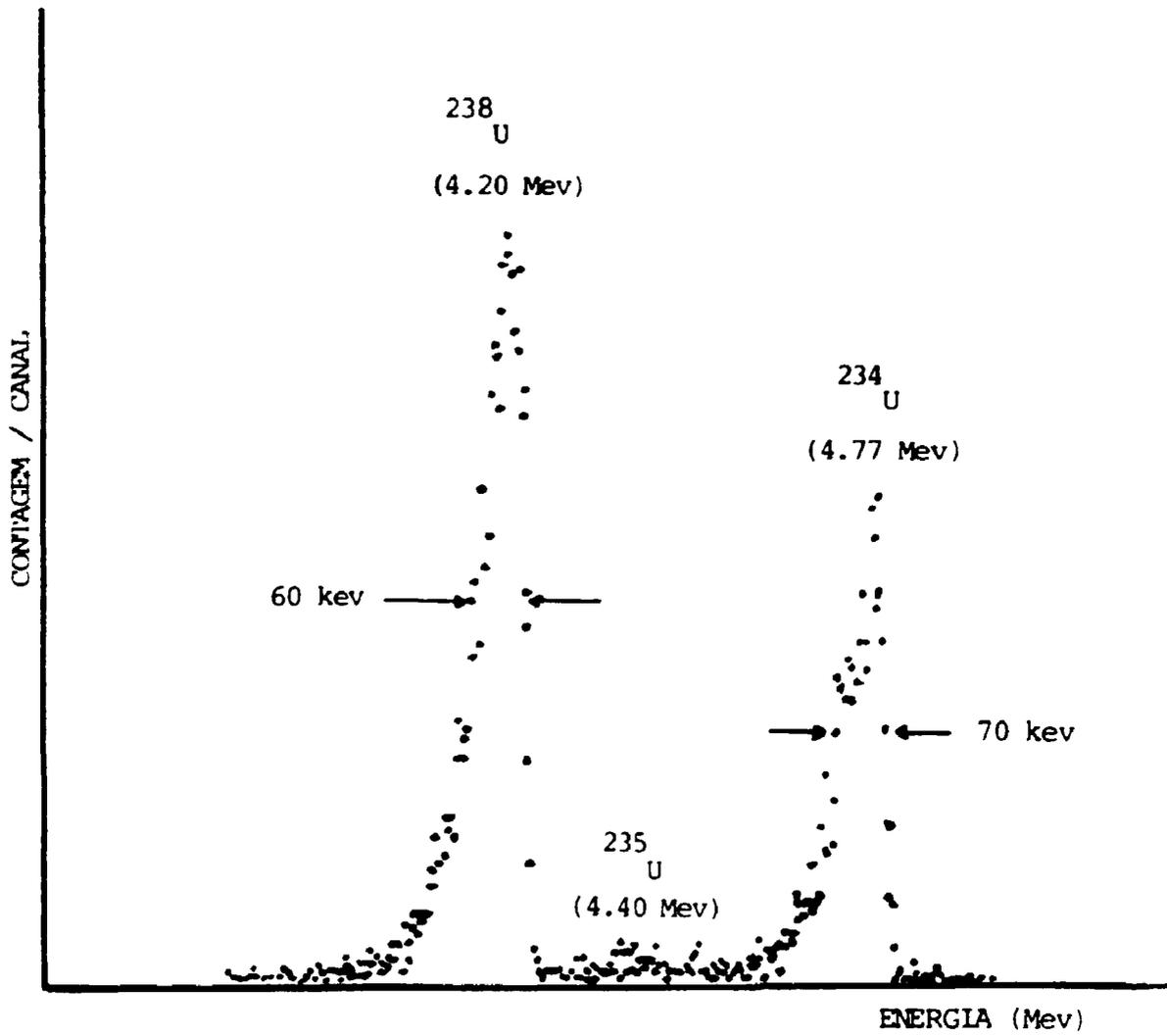


FIGURA 3.4 - ESPECTRO DA AMOSTRA SIMULADA COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE FERRO



CAPITULO 4

CONCLUSÃO

O método proposto no presente trabalho têm como objetivo a determinação de urânio e suas razões isotópicas em amostras ambientais , como parte de um contexto geral de programas de controle ambiental para avaliar possíveis contaminações do meio ambiente por urânio enriquecido .

Para que seja possível a determinação de baixas concentrações de urânio , como ocorre em amostras ambientais , é importante que o método analítico proposto tenha alto rendimento químico . O método proposto neste trabalho satisfaz o requisito acima, apresentando um rendimento de (91 ± 5)% com uma precisão de 5% e uma exatidão de 8% .

A determinação de urânio na presença de altas concentrações de ferro , elemento interferente presente em amostras ambientais , em particular solo e sedimentos , também foi estudada , tendo sido obtidos resultados satisfatórios.

Embora as técnicas convencionais (espectrofotometria e fluorimetria) estudadas no presente trabalho tenham se mostrado tão eficientes quanto a espectrometria alfa para a determinação de urânio total , esta última apresenta a vantagem de discriminar as atividades de cada um dos isótopos de urânio.

Para a avaliação da dose em indivíduos do público é importante a determinação das atividades dos vários isótopos de urânio, pois eles apresentam toxicidades diferentes do ponto de vista radiológico . Jackson, (1964) afirma no seu trabalho que a partir de um grau de enriquecimento de 8,5% a toxicidade radiológica passa a prevalecer sobre a toxicidade química . Nessas condições a contribuição do isótopo ^{235}U passa a ser relevante devido a sua alta atividade específica . A técnica de espectrometria alfa escolhida é, portanto , a mais indicada ,

pois apresenta maior sensibilidade para a quantificação desse isótopo, dentre as técnicas disponíveis, pois ela se baseia na medida da atividade e não na medida da massa do isótopo presente, que no caso é muito pequena.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AIETA, E.M.; SINGLEY, J.E.; TRUSSEL, A.R.; THORBJARNARSON, K.U.;
McGUIRE, M.J. Radionuclides in drinking water: an overview.
J. Am. Water Works Assoc., 79(4):144-152, 1987.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Isotopic uranium
in water by radiochemistry. Oct. 29, 1982. (ASTM D 3972-82).
In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, sect. 11-v. 2: Water (II).
p. 464-469.

- ASIKAINEN, M. & KAHLOS, H. Natural radioactivity of drinking
water in Finland. Health Phys., 39(1):77-83, 1980.

- BALTAKMENS, T. Simple method for the determination of uranium
in soils by two stage ion exchange. Anal. Chem., 47(7):1147
-1149, 1975.

- BOASE, D.G. & FOREMAN, J.K. The separation of sub-microgram
amounts of iron aluminium and plutonium. Talanta, 8:187-
1961.

- CHERDYNTSEV, V.V. Proceedings III Session, Committee for De-
termination of Absolute Age. Izd. Akad. Nauk., Moscow, 1955,
p. 175 apud JOSHI, L.U.; ZINGDE, M.D.; ABIDI, S.A.H. Anomalous
behaviour of uranium isotopes in backwater sediments of Zua-
ri river. J. Radioanal. Chem., 79(2):317-323, 1983.

- CHERNYAEV, I.I. ed. Complex compounds of uranium (Kompleksnye
soedineniya urana). Jerusalem, Israel Program for Scienti-
fic Translations, 1966.

- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR Diretrizes básicas de radioproteção. Rio de Janeiro, 1988. (CNEN-NE-3.01-88). p.16.

- DUPZYK, I.A. & DUPZYK, R.J. Separation of uranium from urine for measurement by fluorometry. Health Phys., 36:526-529, 1979.

- EISENBUD, M. Environmental radioactivity. 3.ed. New York, N.Y., Academic, 1987.

- FLASCHA, H. EDTA titrations, an introduction to theory and practice. London, Pergamon, 1959.

- GARNER, R.J. Transfer of radioactive materials from the terrestrial environment to animals and man. Boca Raton, FL, CRC, 1972.

- GAVINE, M.B.; ROCCO, F.G.; KIM, S.M. A new radiochemical procedure for uranium assay in environmental samples. J. Radioanal. Chem., 67(2):437-444, 1981.

- GOCHNARG, I. Estudos de purificação de urânio por saturação seletiva do cloreto de urânio em resina aniônica forte. São Paulo, 1970. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Univ. São Paulo).

- GRINDLER, J.E. The radiochemistry of uranium. Washington, D.C., National Academy of Science, 1962. (Nuclear science series, 3050).

- HESS, C.T.; MICHEL, J.; HORTON, T.R.; PRICHARD, H.N.; CONIGLIO, U.A.
The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. Health Phys., 48(5):553-586, 1985.

- HORTON, C.A. & WHITE, J.C. Separation of uranium by solvent extraction with tri-n-octyl-phosphine oxide. Direct colorimetric determination with dibenzoylmethane. Anal.Chem., 30: 1779-1784, 1958.

- HORTON, T.R. Nationwide occurrence of radon and other natural radioactivity in public water supplies Washington, D.C., Environmental Protection Agency, 1985. (EPA-520/5-85-008).

- HUSSAIN, N. & KRISHNASWAMI, S. ^{235}U series radioactive disequilibrium in groundwaters: implications to the origin of excess ^{234}U and fate of reactive pollutants. Geochim.Cosmoch. Acta, 44:1287-1291, 1980.

- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Manual of environmental monitoring in normal operation. Vienna, 1966. (IAEA-SS-16).

- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic safety standards for radiation protection. Vienna, 1982. (IAEA-SS-9).

- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Oxford, Pergamon, 1977. (ICRP-26).

- JACKSON, S. The estimation of internal contamination with uranium from urine analysis results. In: INTERNATIONAL ATO-

- IAEA ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964.**
Vienna, 1964. v.2, p.549-561.
- JOSHI, L.U. & GANGULY, A.K. Studies on thorium and uranium disequilibrium on the surface layer of the coastal sediments and their absolute concentrations in the sediments. J. Radioanal. Chem., 34:299-308, 1976.
 - JOSHI, L.U.; ZINGDE, M.D.; ABIDI, S.A.H. Anomalous behaviour of uranium isotopes in backwater sediments of Zuari river. J. Radioanal. Chem., 79(2):317-323, 1983.
 - KONIG, L.A. & SCHIEFERDECKER, H. Assessment of uranium and plutonium body burdens, method and techniques. Atomic energy review, 12:343-417, 1974.
 - KORKISCH, J. Modern methods for the separations of rare metals. Oxford, Pergamon, 1969.
 - KORKISCH, J. & KRIVANEC, H. Application of ion-exchange separations to determination of trace elements in natural water - IX. Simultaneous isolation and thorium. Talanta, 23:295-300, 1976.
 - LEDERER, C.H. & SHIRLET, V.S. eds. Table of isotopes. 7.ed. New York, N.Y.: Interscience, 1978.
 - MAECLI, W.J.; BOOMAN, E.L.; ELLIOT, M.C.; REIN, J.E. Separation of uranium from diverse ions. Methyl isobutyl ketone liquid-liquid extraction system. Anal. Chem., 30:1902-1907, 1958.

- MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion-exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Interscience, 1969.

- MARHOL, M. ed. Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry. Amsterdam, Elsevier, 1982. (Comprehensive analytical chemistry, 14).

- MERCIER, J.V.L. & CAVADORE, D.M. Techniques de mesure de tres faibles activites de plutonium et de transplutoniens dans l'urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactive contamination in man : proceedings of a symposium held in Paris, 19-23 November, 1984. Vienna, 1985. p. 245-255.

- MERTZIG, W. Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para a determinação de ^{235}U por espectrometria alfa. São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). (IPEN-DT-1).

- MOLDENHAWER, F. Natural and man-made radiation. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiation protection officers in regulatory bodies : interregional training course for ... held in Berlin, 1-29 Sept., 1987. Vienna, 1987.

- MOORE, F.L. Liquid-liquid extraction of uranium and plutonium from hydrochloric acid solution with Tri(iso-octyl)amine. Anal. Chem., 30:908-911, 1958.

- NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS. A handbook of radioactivity measurements procedures. Washington, D.C., 1978. (NCRP-58). p.193.

- ROSHOLT, J.N.; SHIELDS, U.R.; GARNER, E.I. Isotopic fractionation of uranium in sandstone. Science, 139:224-226, 1963.
- RUSSELL, R.S. & SMITH, K.A. Naturally occurring radioactive substances: the uranium and thorium series. In: RUSSELL, R.S. ed. Radioactivity and human diet. Oxford, Pergamon, 1966. p. 365-370.
- UNITED NATIONS. SCIENTIFIC COMMITTEE ON EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. Sources and effects of ionizing radiation. New York, N.Y., 1977. p.35.
- WELCHER, F.J. The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid. New Jersey, Van Nostrand, 1958.
- WHICKER, F.W. & SCHULTZ, V. Radioecology: nuclear energy and the environment. Boca Raton, FL, CRC, 1982 v.1.