

# ANÁLISE DE PLUTÔNIO-239+240 EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Rubens Cesar Lopes Figueira e Ieda Irma Lamas Cunha

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Caixa Postal 11049  
São Paulo, SP, Brasil  
e-mail: figueira@net.ipen.br

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado uma metodologia para a análise de plutônio em materiais de referência de sedimento e solo. O método radioquímico baseia-se nas seguintes etapas: lixiviação, pré-concentração com hidróxido férrico, purificação em resina AG-1X8, eletrodeposição em disco de aço e contagem alfa. Os resultados obtidos mostram a boa exatidão da metodologia estabelecida e podem ser aplicados em amostras marinhas brasileiras para obtenção dos níveis de plutônio-239. Estes valores poderão ser utilizados como valores de referência para o nosso país.

## INTRODUÇÃO

O grande crescimento econômico e tecnológico nas últimas décadas aumentou em muito a preocupação quanto a geração de energia, sendo que 88,1% desta é proveniente da queima do carvão, petróleo e gás natural, 6,7% das hidroelétricas e 5,2% da energia nuclear [1].

A energia nuclear, como as outras fontes de produção de energia também acarreta problemas ambientais. Estes estão relacionados com a produção e deposição de rejeitos radioativos, testes com artefatos nucleares ou acidentes nucleares, que contaminam o meio ambiente e em particular o ambiente marinho, devido a própria extensão deste e a sua capacidade de dispersão de poluentes, que podem chegar de forma direta, através de deposição e descarga, ou indireta, por meio do "fallout" [2].

Entre os radionuclídeos potencialmente perigosos está o plutônio-239, sendo produzido primariamente por meio da captura de nêutrons pelo urânio-238, o qual está presente no combustível nuclear do reator ou em uma bomba termonuclear, juntamente com o urânio-235. O plutônio-239 produzido principalmente pelas usinas de reprocessamento, quando não aproveitado como combustível nuclear, é armazenado para decisões posteriores quanto à sua disposição no meio ambiente. Devido a sua alta meia-vida de 24.000 anos e grande toxicidade química, o plutônio é um elemento potencialmente perigoso no meio ambiente.

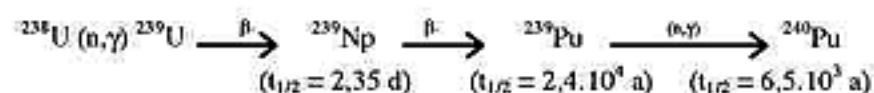
No decaimento radioativo, o plutônio-239 libera radiação alfa, e esta, embora não seja uma fonte de

irradiação externa para os seres vivos, internamente é muito nociva. Nos seres humanos, o maior perigo é a incorporação pelos pulmões de partículas contendo o radionuclídeo [3].

O desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de plutônio, assim como o levantamento dos níveis deste radionuclídeo em regiões costeiras do país são de grande importância, pois servem de valores de referência para o estudo do comportamento deste radionuclídeo no meio marinho.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia para a determinação de plutônio em amostras de referência de sedimento e solo, para uma futura aplicação em amostras brasileiras para o levantamento dos níveis deste radionuclídeo.

**Características do radionuclídeo plutônio-239.** O plutônio-239 é produzido pela reação de captura de nêutrons do urânio-238, como mostrado a seguir:



O plutônio-239 é um emissor alfa ( $E_{\alpha} = 0,516 \text{ MeV}$ ) com uma meia-vida de  $2,4 \cdot 10^4$  anos, podendo ser detectado por meio de detectores de barreira de superfície, contadores proporcionais ou cintilação líquida. O plutônio-240 ( $E_{\alpha} = 0,517 \text{ MeV}$ ) tem uma meia-vida de  $6,5 \cdot 10^3$  anos e possui uma energia muito próxima a do

plutônio-239. Devido a baixa resolução dos equipamentos de contagem, sua atividade é somada ao do plutônio-239.

Keller [4] estudou amplamente o comportamento químico do plutônio, verificando que todos os estados estáveis de oxidação do plutônio ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) podem ocorrer naturalmente no meio ambiente. A alta estabilidade do  $\text{Pu}^{4+}$  faz com que este seja facilmente hidrolisado para  $\text{PuO}_2^{\text{aq}^{2+}}$ , formando complexos fortes com agentes complexantes naturais (ácidos húmicos) e artificiais (ácido cítrico, EDTA). Os maiores estados de oxidação são estabilizados especialmente pelo alto pH ( $\geq 6,5$ ) e pela presença de íons carbonato com subsequente formação de complexos estáveis ( $\text{PuO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ ).

Entretanto, a formação de complexos, depende da composição química e física do ambiente. As seguintes considerações gerais dadas abaixo podem mudar em muito as condições especificadas.

A maior parte do plutônio liberado na atmosfera, pelas detonações nucleares está depositada no solo ou na água do mar. No solo, o plutônio é adsorvido pela partícula de argila e a esta fica fortemente ligado. A eluição e a bio-disponibilidade é alta somente para solos muito ácidos ou básicos. Esta grande fixação do plutônio por partículas do solo, está relacionada ao fato que este elemento é adsorvido na parte superior do solo. Geralmente, menos que 5 a 10% do plutônio total tem migrado mais de 20 a 30 cm no solo, nos últimos 30 anos.

A migração do plutônio, é influenciada pelos seguintes fatores: estrutura do solo, concentração das substâncias orgânicas, pH do solo e quantidade de argila, dentro da qual estão ligados aos mecanismos de filtração, troca iônica e reagentes precipitantes.

O plutônio encontrado em águas marinhas é precipitado e acumulado nos sedimentos. Em geral, o plutônio nos sedimentos não é muito móvel mas em alguns casos, a solubilização do plutônio foi observada devido a mudanças de pH e a presença de agentes complexantes ( $\text{CO}_3^{2-}$ , EDTA).

## PARTE EXPERIMENTAL

**Metodologia para a determinação do plutônio-239.** O método de análise para plutônio em amostras ambientais apresenta as seguintes etapas:

- lixiviação ácida da amostra;
- pré-concentração do plutônio no precipitado de hidróxido férrico;
- separação dos elementos interferentes urânio, terras raras, ferro e amerício com o emprego de resina aniônica;
- eletrodeposição do plutônio;
- contagem alfa.

A determinação de plutônio é bastante difícil e os problemas na análise estão relacionados aos itens abaixo discriminados:

- Baixa concentração:** grandes quantidades de amostra devem ser processadas;

- Dissolução da amostra:** perdas de 3% a 85% de plutônio podem ocorrer nesta etapa;

- Hidrólise:** devido a química do plutônio, este é passível de sofrer hidrólise ou formar hidróxidos insolúveis, ocasionando a perda deste elemento;

- Interferências:** o método químico é bastante laborioso, pois há necessidade de eliminação completa de radionuclídeos emissores alfa com valores de energia próximos ao plutônio-239. São também interferentes os elementos que podem ser depositados no disco durante a eletrodeposição (tais como o ferro), que diminuem a resolução na espectrometria alfa, prejudicando a detecção das partículas alfa.

**Amostras de referência.** Foram utilizadas amostras de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), sendo um solo, SOIL-6, e sedimentos marinhos, IAEA-300, IAEA-367, IAEA-368 e IAEA-375.

**Procedimento de Análise.** Para a análise dos materiais de referência foram utilizados de 1 a 12 g de amostra, dependendo do teor de plutônio presente. As amostras foram secas em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por oito horas, e a seguir dissolvidas com ácido nítrico 8M (50 a 100 mL) e peróxido de hidrogênio. Para a determinação do rendimento de recuperação do plutônio foi adicionado 1 mL de traçador radioativo de Pu-238.

A seguir foi feita a lixiviação da amostra por 40 horas, sob aquecimento. Após este período o resíduo foi separado do sobrenadante por filtração por gravidade.

O sobrenadante foi levado quase à secura e retomado com água, a seguir foi adicionado 1 mL de carregador de ferro ( $10 \text{ mg de Fe} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), sob aquecimento. O pH da solução foi elevado a oito com adição de hidróxido de amônio concentrado, precipitando então o hidróxido de ferro, este foi filtrado, e dissolvido com ácido nítrico concentrado. A próxima etapa consistiu na purificação em coluna de troca iônica, utilizando-se duas colunas contendo a resina AG-1X8. Na primeira utilizou-se uma coluna com 10 cm de comprimento por 0,8 cm de largura e na segunda uma com 5 cm de comprimento e 0,8 cm de largura. O plutônio é retido na resina, em meio de ácido nítrico 8M, e a separação dos elementos interferentes foi realizada por meio de uma eluição seqüencial.

A primeira coluna foi condicionada com 80 mL de  $\text{HNO}_3$  8M a uma vazão de 0,3 mL, a cada 5 segundos. A solução foi levada ao aquecimento sendo adicionados 0,2 g de  $\text{NaNO}_2$ . A solução carga foi percolada controlando-se a vazão, sendo esta de 0,3 mL, a cada 10 segundos. Em seguida foi feita a lavagem da coluna com 80 mL de  $\text{HNO}_3$  8M para eluição do amerício, depois 80 mL de HCl 10 M para eluição do tório e demais interferentes. O plutônio foi eluído com 80 mL de HCl 1,2 M contendo 4 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a uma vazão de 0,3 mL, a cada 10 segundos.

O sobrenadante foi levado a secura sendo retomado com  $\text{HNO}_3$  8M, sendo adicionados 0,2 g de  $\text{NaNO}_2$ , sob aquecimento. A solução foi percolada, na segunda coluna de troca iônica, preconditionada com 50 mL de  $\text{HNO}_3$  8M.

A vazão adotada foi de 0,3 mL, a cada 10 segundos. Em seguida, foi feita a lavagem da coluna com 25 mL de HNO<sub>3</sub> 8M, para eluição do amerício, e depois 20 mL de HCl 10 M, para eluição do tório. O plutônio foi eluído com 40 mL de HCl 10 M, contendo 0,6 g de NH<sub>4</sub>I.

A solução de plutônio foi levada a secura e o iodo presente foi eliminado com ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio. A solução foi retomada, com 1 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3 M, levada a secura e a seguir foram adicionados 0,3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 4 mL de água sob aquecimento. O pH da solução foi ajustado para 2 com hidróxido de amônio concentrado. A solução foi transferida para um frasco de eletrodeposição (frasco plástico descartável contendo na tampa um disco de aço inoxidável, com 23 mm de diâmetro). O plutônio foi eletrodepositado, aplicando-se uma corrente de 1,8 A, por 75 minutos.

No final da eletrodeposição, foi adicionado 1 mL de hidróxido de amônio concentrado e após um minuto a corrente foi desligada. O disco foi lavado com acetona e colocado em um detector alfa para contagem.

As atividades do plutônio-238 (0,550 MeV) e plutônio-239 (0,517 MeV) foram determinadas, empregando um espectrômetro da Ortec modelo 576A, detector de silício com barreira de superfície, 450 mm<sup>2</sup> de área e eficiência de contagem de 31%.

## RESULTADOS

A Figura 1 apresenta a seqüência de etapas radioquímicas já testadas e otimizadas visando a uma recuperação máxima de plutônio isento de interferência. Para verificar a exatidão do método este foi aplicado em amostras de referência da Agência Internacional de Energia Atômica, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1** - Resultados obtidos dos níveis de plutônio-239+240 em materiais de referência (Bq.kg<sup>-1</sup>).

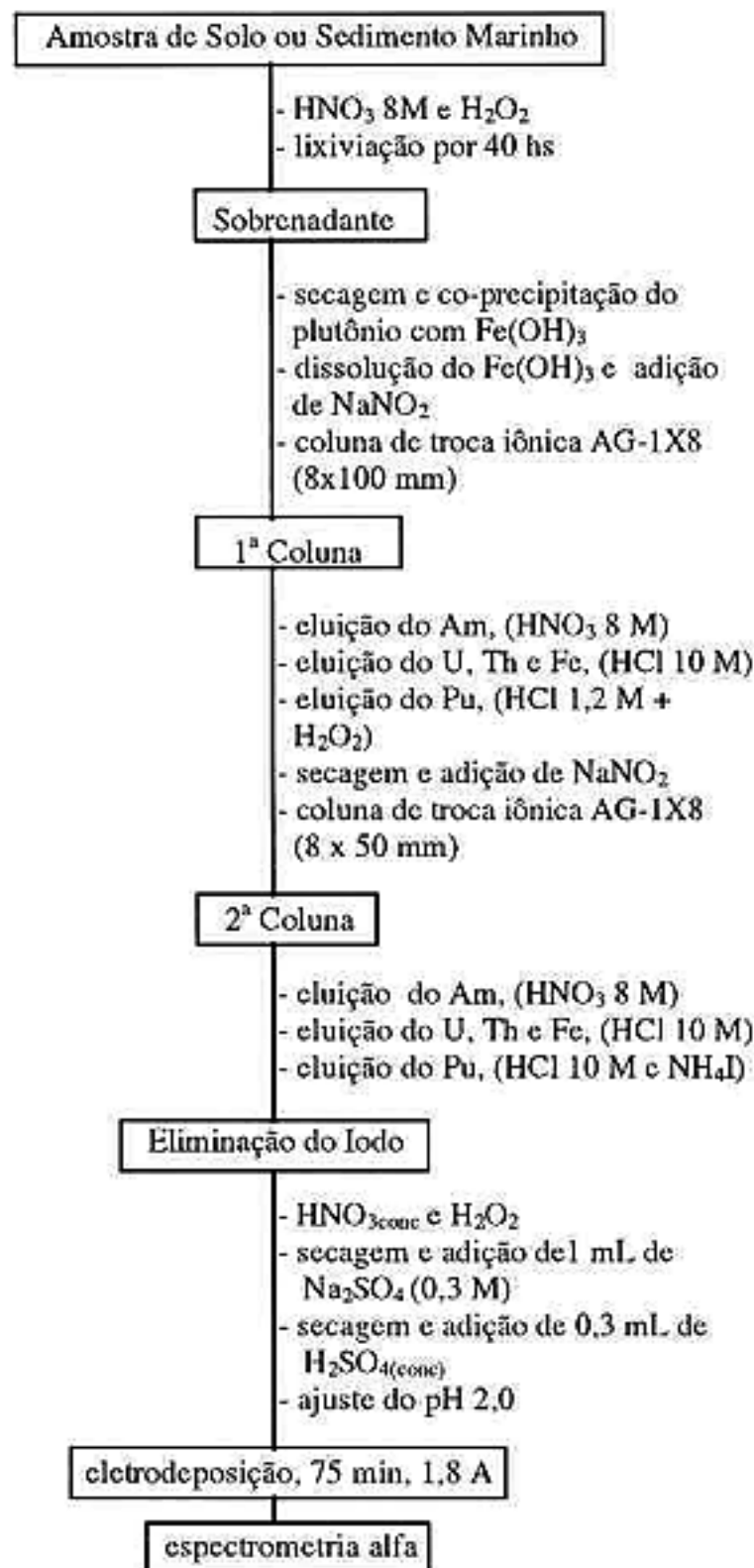
AMOSTRA	MASSA (g)	VALOR CERTIFICADO	ATIVIDADE OBTIDA Pu-239+240
IAEA-300	3	3,55 (3,44 - 3,65)	3,6 ± 0,6 (n = 6)
IAEA-367	1,3	38 (34,4 - 39,8)	40 ± 1 (n = 6)
IAEA-368	1,8	31 (29 - 34)	27 ± 2 (n = 2)
IAEA-375	10,6	0,299 (0,245 - 0,339)	0,34 ± 0,04 (n = 1)
SOIL-6	10,5	1,04 (0,962 - 1,110)	1,2 ± 0,3 (n = 3)

n = número de determinações

A vantagem deste método proposto em relação a maioria dos apresentados na literatura [5-8] é a não utilização da etapa de calcinação do sedimento. No Brasil, devido aos baixos níveis de radioatividade em nosso litoral, há necessidade de se coletar uma grande quantidade de amostra, aproximadamente 100 gramas, o que

impossibilita a etapa de calcinação, devendo-se optar pela lixiviação ácida da amostra.

Os resultados obtidos de recuperação do plutônio variaram de 30% a 75%, estando de acordo com os valores apresentados na literatura. A grande variação se deve ao fato dos vários fatores que envolvem os processos de determinação do plutônio, já descritos na Introdução. A precisão da metodologia variou de 11 a 25% para baixos teores de plutônio na faixa de 0,3 a 3,5 Bq.kg<sup>-1</sup>, e de 2,5 a 7,4%, para teores de plutônio da ordem de 30 Bq.kg<sup>-1</sup>.



**Figura 1** - Esquema de separação do plutônio-239 em amostras de solo e sedimento marinho

## CONCLUSÃO

Os materiais de referência analisados apresentam um nível de plutônio-239 muito baixo e mesmo assim os valores obtidos em amostras de sedimento e solo apresentam resultados bastante exatos, o que evidencia a eficácia da metodologia desenvolvida para este radionuclídeo.

A partir dos resultados obtidos nos materiais de referência analisados, podemos verificar que a metodologia desenvolvida para a determinação de plutônio em amostras de sedimento apresentam resultados bastante exatos. Portanto, esta metodologia é adequada para ser aplicada no levantamento dos níveis deste radionuclídeo em amostras de sedimento marinho, coletadas ao longo do litoral brasileiro, para fins de inventário, sendo este o objetivo deste trabalho.

A implantação desta metodologia de análise em nosso laboratório, capacita-o para realizar uma análise complexa que requer domínio na química de radionuclídeos presentes em baixa concentração, sendo poucos os laboratórios capacitados para tal análise.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] Barroso, A.C. **O Debate Energético e a Energia Nuclear**. Boletim ABEN, vol. 10, n. 2, p. 4-6, 1993
- [2] Smith, J.N; Bowers, J.M. **Radionuclides in the Marine Environment - Uses and Concerns**. Canadian Chem. News, october, p.23-35, 1993.
- [3] UNEP/SPC/SPEC/ESCAP. **Radionuclides in the South Pacific**. UNEP Regional Seas Reports and Studies n° 40. UNEP, 1984.
- [4] Keller, C. **Chemistry of Radionuclides and their Behaviour in Air, Water and Soil**. In: Determination of Radionuclides in Food and Environmental Samples. 6-24 Novembro, 1988, Rio de Janeiro. *Proceedings...* Rio de Janeiro: IRD/IAEA, 1988.
- [5] Mátel, L., Mikulaj, V., Rajec, P. **Determination of <sup>239,240</sup>Plutonium in Environmental Samples from Surroundings of the Atomic Power Jaslovske Bohunice**. J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters, 175(1):41-46, 1993.

[6] Yu, Y., Bjornstad, H.E., Salbu, B. **Determination of Plutonium-239 + Plutonium-241 in Environmental Samples Using Low-level Liquid Scintillation Spectrometry**. Analyst, 117:439-442, 1992.

[7] Bunzl, K. and Kracke, W. **Simultaneous Determination of Plutonium and Americium in Biological Environmental Samples**. J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles, 115(1):13-21, 1987.

[8] Delle Site, A., Marchionni, V., Testa, C. **Radiochemical Determination of Plutonium in Marine Samples by Extraction Chromatography**. Analytica Chimica Acta, 117:217-224, 1980.

## ABSTRACT

In this work, it is presented the methodology for plutonium-239 analysis in sediment and soil reference materials. The radiochemical method is based on the following steps: lixiviation, preconcentration with ferric hydroxide, purification by using AG1-X8 resin, electrodeposition onto steel disc and alpha counting. The results obtained show the good accuracy of the established method and it can be applied in the brazilian marine samples in order to obtain the plutonium-239 levels. These values will be used as reference for our country.