

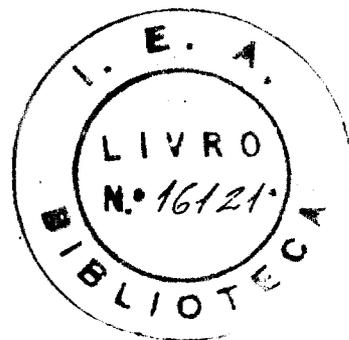
023

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE RETENÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO NO SOLO

LAURA SAKIKO ENDO



Dissertação apresentada ao Instituto de Energia Atômica como parte dos requisitos para obtenção do grau de " Mestre - Área Tecnologia Nuclear "

Orientador : Dr. GIAN-MARIA A. A. SORDI

SÃO PAULO

1978

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

*Ao meu pai Massami*

*À minha mãe Chie*

*Ao meu mestre Henrique Toma*

### AGRADECIMENTOS

*Ao Dr. Gian-Maria A.A.Sordi, ao Eng<sup>o</sup> Elias Palacios, à Dra. Elisa Tomida, ao Instituto de Energia Atômica, ao João J. Laurinavicius, à Anita Mutsuko Endo, à Tomie Hirayama, e a todos que colaboraram na realização deste trabalho. Em especial ao Dr. Henrique E. Toma pela iniciação científica e incentivo.*

*Laura Sakiko Endo.*

# I. N D I C E

RESUMO

ABSTRACT

PÁGINA

1. INTRODUÇÃO . . . . .	<i>radioativos</i>	1
1.1. DOS PROBLEMAS RELACIONADOS AOS RESÍDUOS RADIATIVOS .		1
1.2. ORIGEM E NATUREZA DOS RESÍDUOS RADIATIVOS . . . . .		3
1.2.1. MINERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO U E Th . . . . .		4
1.2.2. FABRICAÇÃO DO ELEMENTO COMBUSTÍVEL . . . . .		4
1.2.3. OPERAÇÃO COM REATORES DE POTÊNCIA . . . . .		6
1.2.4. PLANTAS DE REPROCESSAMENTO . . . . .		6
1.2.5. INSTALAÇÕES DE PESQUISA E DE PRODUÇÃO DE RADIOISÓTOPOS . . . . .		8
1.3. GESTÃO DE RESÍDUOS RADIATIVOS . . . . .		8
1.3.1. FILOSOFIA DE GESTÃO DE RESÍDUOS . . . . .		9
1.3.2. ELIMINAÇÃO NO AMBIENTE . . . . .		10
1.3.3. CONTENÇÃO DE RESÍDUOS . . . . .		13
1.3.3.1. TRATAMENTO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS . . . . .		13
1.3.3.2. TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E GASOSOS . . . . .		14
1.3.4. SEMI-CONTENÇÃO OU CONTENÇÃO-TEMPORÁRIA . . . . .		15
1.4. ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS RADIATIVOS NO SOLO . . . . .		16
1.4.1. VIAS DE TRANSFÊRENCIA . . . . .		16
1.4.2. RADIONUCLÍDEOS CRÍTICOS . . . . .		17
1.4.2.1. CÉSIO-137 . . . . .		18
1.4.2.2. ESTRÔNCIO-90 . . . . .		18
1.4.2.3. RUTÊNIO-106 . . . . .		20
1.5. EXPERIÊNCIAS ANTERIORES COM A ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS RADIATIVOS NO SOLO . . . . .		21
1.6. OBJETIVOS . . . . .		24
2. A RETENÇÃO E MIGRAÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS NO SOLO . . . . .		25
2.1. RETENÇÃO . . . . .		25
2.1.1. COMPORTAMENTO DOS RADIONUCLÍDEOS NO SOLO . . . . .		25
2.1.2. O SOLO . . . . .		26
2.1.3. A PRESENÇA DOS MINERAIS DE ARGILA NO SOLO E A CAPACIDADE DE RETENÇÃO . . . . .		27
2.1.4. O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (Kd) . . . . .		33
2.1.5. O Kd E O EQUILÍBRIO DE TROCA-IÔNICA . . . . .		33

2.1.6.	FATORES QUE INFLUENCIAM O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO .....	35
2.1.6.1.	INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO .....	36
2.1.6.2.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NA SOLUÇÃO .....	37
2.1.6.3.	INFLUÊNCIA DE OUTROS ÍONS PRESENTES NA SOLUÇÃO .....	37
2.1.7.	MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E DA CAPACIDADE DE TROCA .....	39
2.1.7.1.	ENSAIO ESTÁTICO EM COPO ( BATCH)...	39
2.1.7.2.	ENSAIO DINÂMICO EM COLUNA .....	40
2.1.7.3.	CAPACIDADE TOTAL DE TROCA .....	42
2.2.	MIGRAÇÃO .....	43
2.2.1.	IMPORTÂNCIA DO $K_d$ NOS PROCESSOS DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS PELO SOLO .....	43
2.2.2.	O FLUXO DE $H_2O$ SUBTERRÂNEA .....	45
3.	EQUIPAMENTOS E MÉTODOS . . . . .	48
3.1.	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	48
3.2.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO .....	48
3.3.	DETERMINAÇÃO DOS MINERAIS PRESENTES NO SOLO .....	49
3.4.	PARÂMETROS RELACIONADOS COM O SOLO .....	49
3.4.1.	DETERMINAÇÃO DO pH .....	49
3.4.2.	DENSIDADE "BATIDA" DO SOLO .....	51
3.4.3.	POROSIDADE .....	51
3.4.4.	PERMEABILIDADE DO SOLO .....	52
3.5.	SELEÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS .....	54
3.6.	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ( $K_d$ )..	55
3.6.1.	CÉSIO .....	55
3.6.1.	ESTRÔNCIO .....	56
3.7.	ESTUDO DE RETENÇÃO EM COLUNAS .....	57
4.	RESULTADOS . . . . .	59
4.1.	OS MINERAIS PRESENTES NO SOLO .....	59
4.2.	PARÂMETROS RELACIONADOS COM O SOLO .....	60
4.2.1.	pH .....	60
4.2.2.	DENSIDADE .....	60
4.2.3.	POROSIDADE .....	62
4.2.4.	COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE .....	63
4.3.	COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO( $K_d$ ) .....	64
4.3.1.	CÉSIO .....	64
4.3.2.	ESTRÔNCIO .....	64
4.3.3.	INFLUÊNCIA DE OUTROS CÁTIONS EM SOLUÇÕES DE CÉSIO E ESTRÔNCIO .....	64
4.4.	CURVAS DE QUEBRA ( CURVAS DE BREAKTHROUGH) .....	68

4.4.1. CÉSIO .....	68
4.4.2. ESTRÔNCIO .....	68
4.5. CAPACIDADE TOTAL DO SOLO .....	74
4.5.1. CÉSIO .....	74
4.5.2. ESTRÔNCIO .....	74
5. AVALIAÇÕES RELACIONADAS COM A ELIMINAÇÃO DE PRODUTOS DE FISSÃO NO SOLO .....	76
5.1. <sup>estimativa</sup> DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DO LENÇOL FREÁTICO .....	76
5.2. <sup>estimativas</sup> DETERMINAÇÕES DAS VELOCIDADES DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS. ....	77
5.3. QUANTIDADE DE <sup>137</sup> Cs e <sup>90</sup> Sr QUE PROPORCIONA O LIMITE DE DOSE AO GRUPO CRÍTICO .....	78
6. DISCUSSÃO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES .....	80
6.1. MINERAIS DO SOLO .....	80
6.2. PARÂMETROS DO SOLO .....	80
a) pH .....	80
b) DENSIDADE E POROSIDADE .....	81
c) COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE .....	81
6.3. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (Kd) .....	82
6.4. CURVAS DE QUEBRA E CAPACIDADE DE RETENÇÃO.....	88
6.5. VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA .....	88
6.6. VELOCIDADE DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS .....	88
6.7. QUANTIDADE DE PRODUTOS DE FISSÃO QUE PROPORCIONA O LIMITE DE DOSE .....	89
6.8. CONCLUSÕES RELATIVAS A DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS NO SOLO .....	89
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA

PÁGINA

*→ radiações*

1.1. LIBERAÇÕES RADIAATIVAS ESTIMADAS DAS OPERAÇÕES DE FABRICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL .....	5
1.2. RADIONUCLÍDEOS ELIMINADOS EM EFLUENTES LÍQUIDOS DE PLANTAS DE REPROCESSAMENTO .....	7
1.3. PROPRIEDADES NUCLEARES DOS RADIONUCLÍDEOS CRÍTICOS ..	19
2.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIAS DAS ARGILAS MAIS COMUNS EM H <sub>2</sub> O .....	31
2.2. CAPACIDADES DE TROCA-IÔNICA DE ALGUMAS ARGILAS .....	32
2.3. VALORES DE PERMEABILIDADES COM O TIPO DE SOLO .....	47
3.1. PROPRIEDADES NUCLEARES DO <sup>134</sup> Cs e <sup>89</sup> Sr.....	55
4.1. MEDIDAS DE DENSIDADE ( g/cm <sup>3</sup> ) ::::.....	61
4.2. MEDIDAS DE POROSIDADE .....	62
4.3. COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE (m/d) .....	63
4.4. VALORES DE Kd PARA O CÉSIO .....	65
4.5. VALORES DE Kd PARA O ESTRÔNCIO .....	66
4.6. INFLUÊNCIA DE KNO <sub>3</sub> e NaNO <sub>3</sub> EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, DE CÉSIO E ESTRÔNCIO .....	67
4.7. CAPACIDADE DE TROCA PARA O CÉSIO .....	74
4.8. CAPACIDADE DE TROCA PARA O ESTRÔNCIO .....	75

## ÍNDICE DE FIGURAS

<u>FIGURA</u>	<u>PÁGINA</u>
1.1. VIAS DE TRANSFERÊNCIA DE RADIAÇÃO ATIVIDADE DO SOLO PARA O HOMEM .....	17-A
2.1. ALUMÍNIO-SILICATOS DA FRAÇÃO ARGILA .....	30
2.2. DETERMINAÇÃO GRÁFICA DO $K_d$ .....	40
2.3. CURVA DE QUEBRA .....	42
3.1. I.E.A. ....	50
3.2. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE POROSIDADE .....	52
3.3. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE K .....	53
4.1. CURVA DE QUEBRA DO Cs .....	70
4.2. CURVA DE QUEBRA DO Cs.....	71
4.3. CURVA DE QUEBRA DO Sr .....	72
4.4. CURVA DE QUEBRA DO Sr.....	73
6.1. $K_d$ -Cs X CONCENTRAÇÃO .....	83
6.2. $K_d$ -Sr X CONCENTRAÇÃO .....	84
6.3. $K_d$ -Cs X pH .....	85
6.4. $K_d$ -Sr X pH .....	86
6.7. INFLUÊNCIA DE $NaNO_3$ e $KNO_3$ NAS SOLUÇÕES DE Sr E Cs..	87

## R E S U M O

A eliminação de resíduos líquidos radiativos no solo é uma prática rotineira em muitos países. A capacidade de retenção de produtos de fissão apresentada pelo solo, oferece condições seguras para a eliminação de grandes volumes de resíduos em concentrações baixas ou médias, além da vantagem econômica e simplicidade de técnica. Porém a possibilidade de contaminação dos recursos de água é importante na escolha de um sítio para tal finalidade.

Neste trabalho estudou-se o comportamento do solo do I.E.A. para a retenção de césio e estrôncio. Os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) destes elementos no solo, foram determinados em função de suas concentrações, pH, e da presença de  $Na^+$  e  $K^+$  em solução. A análise do solo foi efetuada por difração de raios-X, que revelou a predominância de argilas cauliniticas nesta região. Determinaram-se também alguns parâmetros do solo, em condições de laboratório, como a permeabilidade, porosidade e densidade. A capacidade de retenção obtida para ambos os elementos estudados variaram entre 0,7 e 2,0 meq/100 g de solo.

Com os resultados obtidos efetuaram-se as avaliações das velocidades de migração dos íons e da água subterrânea, e a quantidade de  $^{137}Cs$  e  $^{90}Sr$  que se eliminada no solo produziria no grupo crítico uma dose igual ao limite de dose fixados pelas normas. Conclui-se que a quantidade máxima que se pode eliminar encontra-se limitada pela capacidade de dissipação de calor do próprio lençol, e com uma avaliação bastante conservativa, esse valor resultou em  $3,6 \times 10^6$  Ci/ano de atividade beta-gama total, para radionuclídeos de meias-vidas longas.

+

A B S T R A C T

In many countries the discharge of radioactive liquid wastes into the ground is a common practice. The retention capacity presented by soils allows the discharge of bulky amounts of wastes in low and intermediate concentrations, within safety conditions. In addition, operations of ground disposal have advantages in economy and simplicity. However, the possibility of contamination of water resources is important in the site selection for such purpose.

In this work, the I.E.A. soil behaviour related to the retention capacity of cesium and strontium was studied. Distribution coefficients ( $K_d$ ) were determined for both elements in function of its concentrations, pH and the presence of  $K^+$  and  $Na^+$  in the waste solutions. Soil analysis by X-ray diffraction showed the predominance kaolinite argile in this region. Soil parameters were also determined in laboratory conditions, such as permeability, porosity and density. The observed retention capacity for both elements was between 0,7 and 2,0 meq/100g of soil.

Speed

Evaluation of ground water velocity and ions migration rates were carried out through the results obtained in laboratory measurements. It was also evaluated the amounts of  $^{137}Cs$  and  $^{90}Sr$  that if discharged into the ground would produce in the critical group a dose equal to the dose limit fixed by the normes. It was concluded that the maximum discharge amounts is limited by heat dissipation capacity of ground water table, and through a very conservative evaluation the total beta-gamma activity for long-lives radioisotopes presented a value of

$3,6 \times 10^6$  Ci/y.

activity

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. DOS PROBLEMAS RELACIONADOS AOS RESÍDUOS RADIATIVOS

Todas as formas de atividade humana, e particularmente todas as formas de produção de energia, dão origem a um certo número de riscos e, notadamente, os resíduos.

Em 1946, quando a indústria nuclear apenas iniciava nos países mais adiantados, já existiam opiniões conflitantes dos órgãos científicos da época, principalmente quanto aos resíduos radiativos que seriam produzidos, como tema decisório para o futuro desta nova indústria<sup>(6)</sup>. Por um lado, estavam os que opinavam que a indústria nuclear não deveria se expandir pois seria impossível controlar os resíduos por ela produzidos, e de outro lado os que afirmavam que o manuseio dos resíduos radiativos não seria difícil, tampouco problemático.

Procurando encontrar a posição correta destas correntes de opiniões diametralmente opostas, os países pioneiros em energia atômica intensificaram as pesquisas relacionadas com os resíduos radiativos e o meio ambiente, muitos anos antes que o problema real aparecesse.

A aplicação da energia nuclear tem aumentado considera-

velmente nos últimos anos, principalmente após o início de sua utilização para fins pacíficos (1955), e de sua expansão para todos os ramos das atividades humanas. Em 1957 foi criada a Agência Internacional de Energia Atômica ( I.A.E.A.) com objetivo de orientar o uso da energia nuclear para tais fins e as divisões de Proteção Radiológica, Segurança e Gestão de Resíduos Radiativos foram particularmente ativadas. Muito embora, a energia nuclear tenha trazido inúmeros benefícios, os problemas relacionados à produção de resíduos radiativos continuam preocupando as autoridades no assunto e a opinião pública, pois são únicos em alguns aspectos, tais como :

- a radiação não pode ser detectada por nenhum dos sentidos humanos.
- a toxicidade de alguns deles é maior que qualquer outro tipo de resíduo conhecido.
- a radiação não pode ser destruída por nenhum processo químico ou físico conhecido.

No entanto a radiação pode ser reduzida a um nível inócuo por meio de sua própria desintegração, o que pode ser facilmente alcançado por aqueles resíduos ou componentes de resíduos cujas meias-vidas são curtas; porém alguns deles levam anos e até milhares de anos para isto. Em vista disso, a gestão de resíduos procura controlar e reduzir as liberações de material radiativo no ambiente a níveis toleráveis, removendo dos efluentes e resíduos, aqueles radionuclídeos que apresentam maiores riscos, por exemplo, concentrando-os numa forma tal que possam ser estocados por longos períodos de tempo, de maneira a não apresentarem riscos de contaminação na biosfera.

A experiência obtida na operação de mais de 200 reatores

de potência instalados em 22 países <sup>(34)</sup> até dezembro de 1.977, e em diversas plantas de reprocessamento de elementos combustíveis irradiados, além de inúmeros reatores de produção de radioisótopos e instalações de pesquisa disseminados pelo mundo, junto com a crescente diminuição observada nas descargas de material radiativo no ambiente por unidade de prática, atestam os enormes progressos conseguidos nesse campo, nos últimos 20 anos.

Atualmente o conceito de gestão de resíduos radiativos engloba não unicamente o seu manuseio, tratamento e eliminação, mas também a monitoração e contabilização das descargas no ambiente.

## 1.2. ORIGEM E NATUREZA DOS RESÍDUOS RADIATIVOS (11,20)

Todas as instalações onde se manuseiam materiais radiativos, produzem resíduos líquidos, sólidos e gasosos, em maior ou menor grau. A fonte principal de resíduos radiativos é representada pelas indústrias ligadas à geração de energia núcleo-elétricas. Este complexo industrial, conhecido como Ciclo do Combustível, engloba:

- os processos de extração, concentração e purificação do minério ( U e Th ),
- a conversão para material combustível que geralmente inclui os enriquecimento isotópico e a fabricação dos elementos combustíveis;
- a utilização dos elementos combustíveis nos reatores nucleares e finalmente;
- o reprocessamento do combustível irradiado para recupe

ração do urânio não fissionado e separação do plutônio.

As plantas de produção de radioisótopos e instituições de pesquisas nucleares produzem também volumes apreciáveis de resíduos radi<sup>o</sup>ativos, de baixa concentração específica, e em sua maior parte formados por radioisótopos de meias-vidas curtas ou médias.

### 1.2.1. MINERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO U E Th

O problema de resíduos na operação de mineração e moagem dos minérios de U e Th não é muito sério, uma vez que <sup>a</sup> maior<sup>a</sup>ia dos resíduos são insolúveis em água, e também porque as minas de U e Th geralmente se situam em locais afastados de centros populacionais. Os resíduos líquidos são principalmente constituídos de água de drenagem. A água proveniente da drenagem da mina ou dos processos de perfuração, é descarregada em pequenas lagoas para facilitar sua evaporação. Os resíduos sólidos oriundos da exploração e produção de concentrados de U e Th, podem apresentar uma pequena carga de urânio, rádio e tório. Normalmente são dispostas em cavidades da própria jazida ou em outra área geologicamente favorável. Os gases e aerossóis formados pelo radônio e seus filhos de meia-vida curta são eliminados no ambiente, em baixas concentrações, mediante sistema de ventilação.

### 1.2.2. FABRICAÇÃO DO ELEMENTO COMBUSTÍVEL

Os resíduos radi<sup>o</sup>ativos descarregados no ambiente pelas plantas de fabricação do elemento combustível, instalações

de conversão e enriquecimento são muito limitados. A maioria dos resíduos são sólidos. Os efluentes gasosos são descontaminados em sistemas de filtração convencionais. Os efluentes líquidos são coletados em tanques de sedimentação ou em lagoas isoladas. Na tabela 1.1, apresentam-se as quantidades anuais eliminadas por algumas instalações dos E.U.A. (55)

Mesmo dentro das instalações, os problemas principais são constituídos pelos efluentes químicos não radiativos, tal como os fluoretos utilizados no processo de enriquecimento isotópico, que possui um alto grau de toxicidade.

TABELA 1.1.

LIBERAÇÕES RADIATIVAS ESTIMADAS DAS OPERAÇÕES DE FABRICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL

Taxa de eliminação da instalação ( Ci/a )		Tamanho equivalente da instalação {GW(e)}	Eliminação normalizada { 10 <sup>-6</sup> Ci/MW(e)a }		Operação
Partículas			Partículas		
U. Aéreas	Líquido		aéreas	Líquido	
0,04	1,2	27,5	1,5	44.0	conversão
0,18	1,8	90,0	2.0	20.0	enriqueci/
0,005	.5	26.0	0.2	20.0	fabricação
<sup>226</sup> Ra	0.09	27.5		3.4	conversão
<sup>230</sup> Th	0.04	27.5		1.5	conversão
<sup>234</sup> Th	0.26	26.0		10.0	fabricação
<sup>234</sup> Pa	0.26	26.0		10.0	fabricação

### 1.2.3. OPERAÇÃO COM REATORES DE POTÊNCIA

Durante a operação dos reatores nucleares é produzida uma série de elementos radiativos pelos fenômenos de fissão e ativação. A maior parte deste material radiativo fica retida no interior dos elementos combustíveis. Outros radionuclídeos que aparecem no refrigerador, ou por difusão ou por ativação, são eliminados pelo sistema de tratamento de resíduos líquidos e gasosos. Durante a operação normal são eliminados resíduos com baixos níveis de radiatividade, os quais são controlados pela monitoração de descargas.

A eliminação de resíduos depende do tipo de reator e dos sistemas de tratamento utilizados. Nos efluentes gasosos, os principais radionuclídeos são os gases nobres de fissão (isótopos de Kr e Xe), trítio como gás ou vapor, gases de ativação (Ar, <sup>composto de</sup> C, N e S.) halogênios e partículas. Nos efluentes líquidos aparecem o trítio, produtos de fissão e produtos de corrosão ativados.

### 1.2.4. PLANTAS DE REPROCESSAMENTO

As plantas de reprocessamento são responsáveis por 99,9% da atividade total encontrada nos resíduos líquidos, e gasosos de todo o Ciclo do Combustível. (32)

Na etapa de dissolução dos elementos combustíveis são liberados elementos gasosos e voláteis produzidos por fissão (I, H, Kr, Xe, Ru, Te e Cs). Os gases liberados nesta etapa e

nas etapas subsequentes são tratados com lavadores cáusticos, se-  
cadores e filtros. Antes de serem eliminados no ambiente, passam  
ainda por um sistema de filtração absoluto.

Resíduos líquidos contendo a maior parte dos produ-  
tos de fissão, são geralmente concentrados e armazenados em tan-  
ques subterrâneos, e eventualmente solidificados. O líquido eva-  
porado encontra-se em geral, suficientemente descontaminado para  
ser eliminado no ambiente, Na Tabela 1.2 apresentam-se quantida-  
des de radiatividade descarregadas nas plantas de reprocessament  
to. (55)

TABELA 1.2.

RADIONUCLÍDEOS ELIMINADOS EM EFLUENTES LÍQUIDOS DE PLANTAS  
DE REPROCESSAMENTO ( EM Ci )

Ano	Combustível processado equivalente a MW (e) <i>a</i>	$^3\text{H}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{239}\text{Pu}$
1971	EUA 720	3850	48,2	10,0	6,6	0,0048
1972	0	600	6,1	1,1	0,7	0,0005
	<i>a</i> Ci/MW(e) até 1972	5,7	0,075	0,015	0,013	$7,4 \times 10^{-6}$
Até 1972	Windscale (U.K.) Ci/MW(e) <i>a</i>	13,4	12,2	13,9	6,1	0,62
Até 1973	La Hague (França) Total de Ci	22500	9.900	-	-	-

### 1.2.5. INSTALAÇÕES DE PESQUISA E DE PRODUÇÃO DE RADIOISÓTOPOS

Embora a maior parte dos resíduos radiativos seja produzida no Ciclo de Combustível, laboratórios de pesquisa nuclear e centros de processamento e produção de radioisótopos artificiais são também responsáveis por uma quantidade considerável de resíduos. A composição destes resíduos depende do tipo de instalação, porém os radioelementos nos resíduos são geralmente de meias-vidas curtas ou médias. Destes, as instalações para a produção de radioisótopos são a fonte principal na geração dos resíduos, sendo os radioiodos os principais radionuclídeos, sob o ponto de vista radiossanitário.

Reatores de pesquisa produzem quantidades escassas de resíduos, sendo estes constituídos em sua maior parte de resinas de troca-iônica do sistema de refrigeração e dos processos de regeneração destas resinas.

Usuários de radioisótopos artificiais, como os hospitais, laboratórios biológicos, laboratórios industriais, estabelecimentos de ensino, produzem uma miscelânea não específica de resíduos, porém de volumes pequenos e baixas atividades, de modo que não oferecem riscos sérios, exceto em casos acidentais em que pode ocorrer liberações de atividades mais altas.

### 1.3. GESTÃO DE RESÍDUOS RADIATIVOS

(12,6,32)

### 1.3.1. FILOSOFIA DE GESTÃO DE RESÍDUOS

A decisão primária de todo o programa de gestão de resíduos radiativos consiste na contenção destes resíduos ou na eliminação no ambiente. Para se tomar tais decisões é necessário fazer um estudo técnico-econômico relativo ao meio ambiente onde se efetua a eliminação.

Quando se decide que uma quantidade apreciável de resíduos radiativos deve ser eliminada no ambiente, os métodos de eliminação e os mecanismos tecnológicos a serem utilizados devem ser planejados e apropriados para cada caso.

Se a decisão é conter, o problema tecnológico mais importante é assegurar que o sistema de contenção ultrapasse em vida útil a radiatividade eliminada, de maneira que o decaimento da atividade seja o parâmetro principal que garante a segurança da operação. Neste caso o volume dos resíduos adquiriu uma grande importância e deve-se recorrer na maioria das vezes a tratamentos adequados visando aumentar a concentração da radiatividade e diminuir o volume a ser contido. Na análise técnico-econômica deste caso deve-se levar em consideração o tratamento e a posterior contenção. É razoável considerar a contenção como uma eliminação ao ambiente em prazos muito longos, de modo que o decaimento de radiatividade é o principal parâmetro para garantir a segurança da operação.

Em algumas circunstâncias pode-se utilizar um processo intermediário entre a contenção e a eliminação, denominado de semi-contenção ou contenção temporária.

### 1.3.2. ELIMINAÇÃO NO AMBIENTE

A eliminação da radiatividade no ambiente ocorre como descargas líquidas ou gasosas das instalações nucleares. Existem poucos casos em que se pode liberar os resíduos sem nenhum tratamento. A maior parte dos resíduos provenientes do Ciclo do Combustível requer um tratamento antes da eliminação final. Este tratamento visa remover a maior parte da radiatividade, concentrando-a no menor volume possível, de modo que o restante do volume de resíduos possa ser eliminado normalmente no ambiente.

Em vista disso, este tipo de gestão é mais frequente para resíduos de baixas atividades. Os resíduos gasosos são geralmente liberados por um sistema adequado de chaminés, diretamente no ar, o qual se incumbe de dispersá-los. Os resíduos líquidos são diluídos naturalmente em cursos de água, estuários ou mares, empregando-se sistemas de evacuação apropriados para cada caso. Deve-se ressaltar, entretanto, que em todos os casos de liberação no ambiente, existem dispositivos e instrumentação adequados para controle dos níveis de radiação que podem ser liberados.

Deste modo, torna-se necessário determinar os limites máximos de descarga, projetar e construir as instalações para efetuar essas eliminações nas condições mais apropriadas. Para tanto devem ser obedecidos regulamentos e normas nacionais, geralmente baseadas nas recomendações internacionais adotadas pela I.C.R.P. (International Commission on Radiological Protection) e pela I.A.E.A. Entre essas normas devem se destacar os princí



pios básicos de proteção radiológica<sup>(26)</sup>, a saber:

- 1º) - Nenhuma prática deverá ser adotada, a menos que a sua introdução produza um benefício líquido positivo.
- 2º) - Todas as exposições devem ser mantidas tão baixas quanto razoavelmente alcançáveis, levando-se em conta fatores sócio-econômicos.
- 3º) - A dose equivalente para os indivíduos não deve exceder aos limites recomendados pela I.C.R.P.

O 1º requisito implica a justificabilidade da exposição, e pode ser satisfeito efetuando-se uma análise custo-benefício, do seguinte tipo:

(1)

$$B = V - P - X - Y$$

onde:

B = benefício líquido

V = valor da produção

P = custo total da produção e operação, excluídos os custos de proteção radiológica.

X = custo da proteção radiológica

Y = custo do detrimento biológico

A prática só é aprovada se o benefício B for positivo. A Análise deste tipo é da competência da autoridade nacional, no caso do Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (C.N.E.N.).

O 2º princípio implica numa otimização da prote

ção radiológica, efetuando-se uma análise diferencial custo-benefício. Uma vez que a autoridade competente aprovou a prática (B positivo), o que se pretende com este 2º princípio é tornar máximo este benefício.

Derivando a equação (1) com relação a dose equivalente coletiva <sup>(\*)</sup>, obtem-se:

$$\frac{dB}{dS} = \frac{dV}{dS} - \frac{dP}{dS} - \frac{dX}{dS} - \frac{dY}{dS}$$

Onde S é a dose equivalente coletiva na população. Como V e P podem ser considerados constantes na maioria dos casos, tem-se:

$$\frac{dB}{dS} = \frac{-dX}{dS} + \frac{-dY}{dS} \quad (2)$$

Para que B seja máximo a expressão (2) deve ser nula, então:

$$\frac{dX}{dS} = \frac{-dY}{dS} \quad (3)$$

Neste caso diz-se que a proteção esta otimizada.

(\*) - A dose equivalente coletiva (S) é um parâmetro utilizado em ~~esta~~ proteção radiológica para avaliar o detrimento produzido na população por uma instalação nuclear. É definido como sendo:

$$S = \sum_k \bar{H}_k N_k$$

onde:  $\bar{H}_k$  é a dose média recebida pelo grupo k da população e,

$N_k$  é o número de pessoas desse grupo.

Sua unidade é o rem-homem, ou ~~rad-homem~~, ou ainda em unidades mais recentes: Sv-homem ~~ou Gy-homem~~ ~~(Sivert-homem)~~ ~~gray-homem~~

(Sievert-homem).

### 1.3.3. CONTENÇÃO DE RESÍDUOS

Quando as atividades dos resíduos radioativos superam os limites de descarga no ambiente, fixados pela autoridade licenciante, a contenção se faz necessária.

A contenção ou armazenamento permanente é aplicável para resíduos contendo radionuclídeos de meias-vidas longas e de alta periculosidade. Neste caso, os problemas fundamentais a serem resolvidos são a segurança do sistema e os custos da gestão. A confiabilidade do sistema deve ser suficiente para garantir o armazenamento na eventualidade de um acidente.

Para otimizar os sistemas de contenção no sentido de minimizar os custos, é comum adotar-se método de tratamento com a finalidade de reduzir o volume e concentrar a radiatividade, ou ainda modificar as características físico-químicas dos materiais a fim de melhorar os níveis de segurança:

(17,19)

#### 1.3.3.1. TRATAMENTO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS

Os métodos de tratamento de resíduos líquidos variam de acordo com a composição, natureza, e volume dos efluentes líquidos. Os processos mais utilizados são a evaporação, separação química e troca-iônica. Pelo processo de evaporação produzem-se líquidos mais concentrados, com o menor volume possível, porém é um processo caro por causa da necessidade de sistemas adicionais para retenção dos vapores que se formam durante o processo. Tem a vantagem de dar elevados fatores de descontaminação, chegando a ser até  $10^7$ .

Os métodos de separação química produzem um subproduto resíduo sólido, onde se concentra a maior parte da atividade, e os líquidos restantes, descontaminados deste modo, são geralmente liberados no ambiente. Os concentrados sólidos são armazenados em recipientes adequados para disposição posterior. Estes métodos de separação química são muito difundidos em outros países onde se produzem grandes volumes de resíduos, porém de atividades baixa ou intermediária, pois o fator de descontaminação neste processo é pequeno, chegando até a ordem de  $10^2$ . Para as técnicas de troca-iônica para tratamento de efluentes líquidos são muito conhecidos os trocadores inorgânicos como zeólitos, bentonitas, e outros. Todavia, desde que os íons inativos também são retidos, a eficiência e os custos dos processos baseados na troca-iônica dependem da quantidade e dos tipos das espécies inativas presentes. A descontaminação obtida por esta técnica são da ordem de  $10^3 - 10^4$ .

Recentemente tem-se desenvolvido sistemas de tratamento para resíduos líquidos de muito alta atividade, com o objetivo de torná-los sólidos de modo a reduzir substancialmente os custos de contenção, sem diminuir os níveis de segurança. (18,20).

#### 1.3.3.2. TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E GASOSOS <sup>(17)</sup>

O método de tratamento mais comum para os resíduos sólidos é a compactação por prensagem, pois é considerado o mais simples e econômico para reduções de volume. Em alguns casos recomenda-se a incineração, principalmente para des

truição de resíduos orgânicos, porém os problemas de corrosão e as dificuldades da posterior filtração dos efluentes gasosos, que podem exceder os limites de dose, torna-o um método dispendioso.

Para os resíduos gasosos, o método mais conhecido é a filtração, em que os efluentes gasosos são retidos por algum mecanismo no sistema de filtros. Geralmente os filtros são de fibra de vidro, ou carvão ativado, cujas eficiências são elevadas.

(12)

#### 1.3.4. SEMI-CONTENÇÃO OU CONTENÇÃO-TEMPORÁRIA

O princípio básico deste método é provocar um atraso na chegada da radiatividade ao local de interesse radiológico. Os intervalos de tempo entre a eliminação em locais isolados da população, e a chegada dos radionuclídeos ao ambiente humano são muito longos, geralmente dezenas de anos, produzindo-se uma substancial redução nas atividades destes radionuclídeos. Desta forma a atividade descarregada no ambiente é muito menor que a original e se encontra dentro dos limites recomendados.

O método mais comum que envolve este tipo de gestão é a eliminação ou entêrro de resíduos no solo, aplicável para líquidos e sólidos, e com maior frequência para estes últimos. A eliminação de resíduos radiativos em terra apresenta a vantagem de ser sumamente econômica, sem ser uma clássica eliminação no ambiente.

(21,32)

#### 1.4. ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS RADIATIVOS NO SOLO

O planejamento e operação de um programa de eliminação segura de resíduos líquidos no solo, requer o conhecimento das características químicas e radioquímicas dos resíduos; características de retenção da radiatividade no solo e o grau de permanência desta retenção; taxa e direção do fluxo de água subterrânea e a dispersão dos materiais através do solo.

O parâmetro mais significativo neste estudo é o coeficiente de distribuição (Kd) que indica a fração de um radionuclídeo de uma dada composição físicoquímica que é retida em um determinado solo.

Além disso deve-se ter conhecimento da estrutura geológica, condição hidrológica e climatérica, e da ecologia do local de eliminação.

Quando se incorpora materiais radiativos no meio ambiente, aparecem diversas vias de transferência pelas quais os radionuclídeos podem chegar ao homem, provocando a sua exposição. Em determinadas situações, algumas destas vias e alguns destes radionuclídeos são mais significativos como fontes de exposição, e portanto são chamados de críticos na avaliação dos riscos implicados em tais situações.

##### 1.4.1. VIAS DE TRANSFERÊNCIA

Existem pelo menos 2 riscos de exposição pela radi

atividade depositada no solo, aos quais a população e os seres vivos estão sujeitos:

- exposição a radiação externa, provocada pelo campo de radiação criado na superfície do solo.
- exposição interna, provocada pela inalação de radionuclídeos voláteis e pela ingestão de radionuclídeos que se encontram nos alimentos e na água. A vegetação absorve parte dos radionuclídeos depositados no solo, pelo mesmo mecanismo de fixação de nutrientes do solo.

Na figura 1.1., apresentamos as principais vias de transferência de radiatividade do solo para o homem. (25)

#### 1.4.2. RADIONUCLÍDEOS CRÍTICOS

Quando se trata de eliminações relacionadas com as atividades desenvolvidas em reatores de potência, usinas de reprocessamento, ou com liberações acidentais, os radionuclídeos mais críticos, sob o ponto de vista de proteção radiológica, são os produtos de fissão. <sup>(P.F.)</sup> Entre os P.F., os mais significativos são o céσιο-137 e o estrôncio-90 por causa de suas meias-vidas longas e altos rendimentos no processo de fissão, e o rutênio-106 por sua grande volatilidade.

Estes tres radioisótopos são produzidos unicamente pelo processo de fissão, portanto não se encontram difundidos na natureza, a não ser em consequência de precipitações radiativas, causadas pelas explosões nucleares, e de eliminações da indústria nuclear.

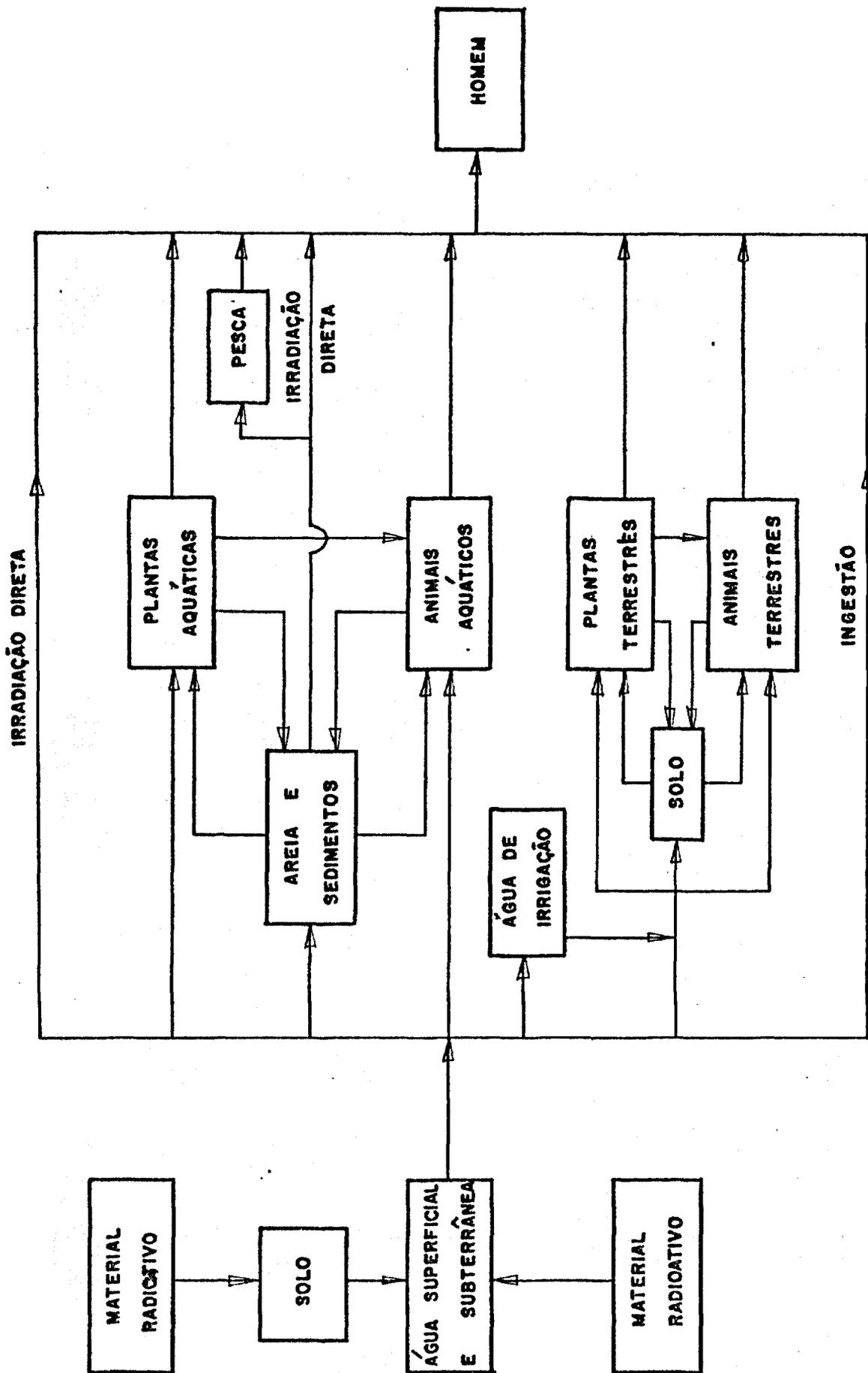


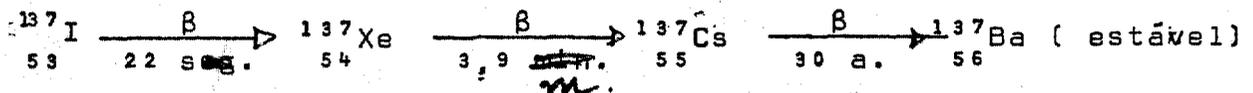
FIG.1.1.1. VIAS DE TRANSFERÊNCIA DE RADIATIVIDADE DO SOLO PARA O HOMEM

Na Tabela 1.3. são reproduzidas as principais propriedades nucleares destes tres radionuclídeos que serão examinados a seguir.

(43)

1.4.2.1. CÉSIO-137 ( $^{137}\text{Cs}$ )

O  $^{137}\text{Cs}$  provém da cadeia de decaimento  $^{137}\text{I}$  dada a seguir:



A meia-vida<sup>(56)</sup> do  $^{137}\text{Cs}$  é de  $1,10 \times 10^4$  d.

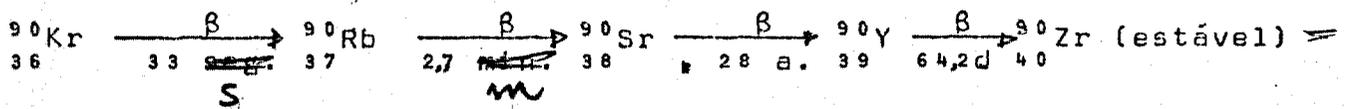
No organismo humano o  $^{137}\text{Cs}$  é distribuído do sangue para os outros tecidos, principalmente para os músculos. Como os músculos estão distribuídos pelo corpo, a exposição interna causada pela ingestão de  $^{137}\text{Cs}$  é considerada como dose no corpo inteiro.

Os estudos efetuados mostram que o comportamento do  $^{137}\text{Cs}$  é semelhante ao potássio, que é largamente difundido na natureza. A presença deste radionuclídeo na carne e leite de animais é um fato estabelecido, de modo que pode ser incorporado ao organismo humano via dieta.

(24)

1.4.2.2. ESTRÔNCIO-90 ( $^{90}\text{Sr}$ )

Provém da série de decaimento do produto de fissão  $^{90}\text{Kr}$ , como segue:



Elemento	Meia-Vida	Modo de Decaimento	Energias Principais (M e V)	Orgão Mais Afetado	$\lambda$ ( <del>seg<sup>-1</sup></del> ) ( <sup>3</sup> )	Rendimento de Fissão (%)
$^{137}\text{Cs}$	$1,1 \cdot 10^4 \text{ d}$	$\beta^-$	$\beta$ 1,276 (7,6%) 0,514 (92,4%) $\gamma$ 0,662 (84%) do $^{137\text{m}}\text{Ba}$	Corpo Inteiro, Fígado, Músculos, Tecidos moles	$7,35 \cdot 10^{-10}$	5,9
$^{90}\text{Sr}$	$1,03 \cdot 10^4 \text{ d}$	$\beta^-$	0,546	Ossoes Pulmão e T. G. I. *	$7,85 \cdot 10^{-10}$	5,9
$^{106}\text{Ru}$	366 d.	$\beta^-$	$\beta$ 0,04 $\gamma$ 0,512 do $^{106\text{Rh}}$	T. G. I. Pulmão	$2,20 \cdot 10^{-8}$	0,38

\* T.G.I. Trato gástrico-intestinal

TABELA 1.3

(56,57)

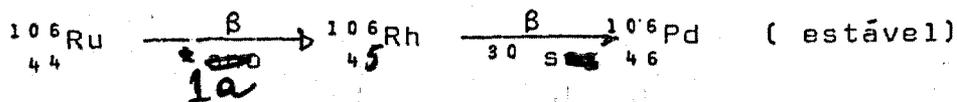
PROPRIEDADES NUCLEARES DOS RADIONUCLÍDEOS CRÍTICOS

O estrôncio-90 é um radionuclídeo emissor beta e tem uma meia-vida <sup>(56)</sup> de  $1,03 \times 10^4$  d. Externamente, o estrôncio-90 contribui para a dose na pele, porém o maior risco associado a este radioisótopo é a irradiação interna, causada pela ingestão.

O estrôncio possui propriedades semelhantes ao cálcio, que como ele é um elemento do grupo dos alcalinos terrosos. Em consequência disso, no organismo humano o metabolismo do estrôncio é também semelhante ao do cálcio. Sendo o cálcio um elemento formador do tecido ósseo, a maior parte do estrôncio-90 incorporado pelo organismo se deposita nos ossos. A maior fonte de cálcio é o leite e seus derivados e alguns vegetais, e portanto, o estrôncio-90 pode ser incorporado ao homem por estas vias.

#### 1.4.2.3. RUTÊNIO-106 <sup>(56)</sup> ( $^{106}\text{Ru}$ )

O rutênio-106 é de interesse para a proteção radiológica, porque alguns de seus compostos são voláteis, e portanto apresentam riscos de incorporação por inalação. Neste caso os órgãos mais afetados são o trato gastro intestinal (T.G.I) e o pulmão. O rutênio-106 é um emissor beta, e possui uma meia-vida de 366 dias. Seu esquema de decaimento é como segue:



### 1.5. EXPERIÊNCIAS ANTERIORES COM A ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS RADIAATIVOS NO SOLO

Para melhor compreensão do papel que representa o método de eliminação no solo, no contexto total da gestão de resíduos radiativos, cita-se a experiência adquirida por alguns países, que desde o início de seus programas de energia atômica tem dado atenção a este tipo de gestão.

A eliminação de resíduos líquidos no solo tem sido extensivamente estudada e aplicada, particularmente nos Estados Unidos, nas instalações de Hanford, Oak Ridge National Laboratory (O.R.N.L.) e no Canadá, em Chalk River National Laboratory (C.N.R.L.).

As técnicas utilizadas praticamente são semelhantes de uma instituição para outra e constituem-se basicamente de cavidades no solo, de dimensões consideráveis ( pit ), de cubículos subterrâneos revestidos com materiais adequados e munidos de sistemas para bombeamento dos líquidos ( Crib ) e de longas trincheiras a céu aberto ( trench ). Os efluentes líquidos são bombeados diretamente para estas instalações, que funcionam como grandes tanques de estocagem e onde os materiais são liberados lentamente ao meio ambiente.

Em todos os estabelecimentos mencionados, a eliminação é fundamentada em estudos sobre a geologia e hidrologia local, além do comportamento químico dos radionuclídeos no solo.

(33)

Chalk River National Laboratory ( C.N.R.L. ), foi o

pioneiro nesta técnica. A evidência da Capacidade do solo de conter o avanço dos radionuclídeos foi observada logo após o acidente ocorrido com o reator NRX, em 1952, quando foram descarregados diretamente em trincheiras, 5.000 m<sup>3</sup> de água de refrigeração do reator, contendo cerca de 10.000 Ci de mistura de produtos de fissão (cerca de 1000 Ci de estrôncio-90 e 1000 Ci de césio-137). Monitorações subseqüentes mostraram que a maior parte do material permaneceu nas imediações da trincheira e que muito pouco alcançou o leito de água subterrânea, localizado a cerca de 7 metros de profundidade e o movimento lateral dos radionuclídeos era insignificante.

Desde então, até 1972, a quantidade total de radiatividade depositada diretamente nas áreas de disposição de resíduos do C.N.R.L., foi de 32.000 Ci. Os estudos detalhados efetuados durante os 20 anos, mostram que a taxa anual de radi<sup>oa</sup>atividade que deixa o local é aproximadamente constante, sendo cerca de 0,84 Ci/ano.

O risco à população que se utiliza das águas do Rio Ottawa foi calculado em termos de Concentrações Máximas Permissíveis na água, do elemento estrôncio-90, considerando o radionuclídeo limitante.

Foi constatado que o estrôncio-90 proveniente de todas as áreas de disposição do C.N.R.L. tem sido menor que 10% daquele já existente no rio Ottawa; originado de precipitações radiativas provocadas por testes nucleares.

Em Hanford (4), durante 20 anos de atividades desde o

seu início, foram eliminados em operações normais, cerca de 300 bilhões de litros de resíduos líquidos de baixa atividade (definido em Hanford como maior que  $5 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/ml.}$ ), contendo cerca de 20.000 Ci de atividade  $\beta$  total, em locais com depressões naturais ("Swamp").

Em 1964, numa única vez, foram liberados no mesmo local 10.000 Ci, provenientes de uma falha no sistema de refrigeração do reator. Neste acidente, verificou-se que mesmo em condições de extrema emergência, a água subterrânea do local não foi afetada.

Em instalações subterrâneas (crib), foram eliminados 23 bilhões de litros de resíduos líquidos contendo cerca de  $3 \times 10^6$  Ci de mistura de ~~radioatividade~~ (alfa, beta e gama), e em trincheiras <sup>emissoras</sup> cerca de 660.000 Ci de atividade  $\beta$ . Atualmente as trincheiras são utilizados para pequenos volumes de resíduos.

(49)

Em 1971, ainda, foram eliminados 5.700 Ci de atividade  $\beta$ , dos quais chegaram ao Rio Columbia 0,05 Ci de césio-137 e 0,880 Ci de estrôncio-90.

As características do solo de Hanford, mostram que a capacidade de troca é da ordem de 5 miliequivalente/100g de solo, e a profundidade do leito de água subterrânea é de 105 m sendo a região semi-árida, e favorável a este tipo de gestão.

Em ORNL, de modo semelhante, a disposição é feita na formação de xistos de Conasauga, cuja capacidade trocadora esta entre 9 e 20 milieq/100g de solo. Mesmo em Savannah River, cujo

solo caulínítico possui capacidade trocadora bem menor (0,1 -1,2 miliequivalente/100g de solo), utiliza-se este tipo de gestão porém para quantidades menores.

Atualmente este tipo de estudo ainda é desenvolvido nos países que estão iniciando os programas de Energia Atômica. Em 1975-76 foram completados os estudos iniciados em 72-73, na Coreia e na Checoslováquia e Polônia <sup>(23)</sup> e em fase de desenvolvimento, nas Filipinas e Tailândia.

#### 1.6. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo efetuar um estudo sobre o comportamento dos produtos de fissão mais importantes sob o ponto de vista radiossanitário, no solo de Instituto de Energia Atômica. *de São Paulo (Brasil)*.

Neste estudo serão abordados alguns aspectos de maior relevância, com relação à retenção destes radionuclídeos no solo, tais como: concentração dos radionuclídeos na solução resíduo, pH da solução resíduo, presença de outros íons em solução e alguns parâmetros relacionados com o solo, como os tipos de minerais presentes, porosidade e densidade,

As informações obtidas experimentalmente, fornecerão as bases quantitativas sobre a praticabilidade de um programa de eliminação de resíduos radioativos líquidos no solo, respeitando as recomendações da I.C.R.P.

## CAPÍTULO 2

### 2. A RETENÇÃO E MIGRAÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS NO SOLO

#### 2.1. RETENÇÃO

##### 2.1.1. COMPORTAMENTO DOS RADIONUCLÍDEOS NO SOLO

Uma das características mais importantes do solo é a sua reconhecida habilidade em adsorver e reter íons, notadamente na sua forma catiônica.<sup>(10,11)</sup> Esta propriedade do solo é de grande utilidade prática, desde que os radionuclídeos presentes em resíduos líquidos encontram-se geralmente na forma de cátions simples ( como o  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{137}\text{Cs}^+$  ) ou complexos (nitrosil-rutenio).<sup>(9,35)</sup>

Os mecanismos <sup>pelos</sup> ~~com~~ <sup>quais</sup> que os radioelementos são retidos no solo englobam diferentes processos químicos,<sup>(10,31,48,30)</sup> entre eles adsorção superficial nas partículas do solo, precipitação na forma de óxidos ou hidróxidos, troca-iônica, quelação por matéria orgânica do solo, além de processos físicos como a retenção mecânica.

A precipitação química pode ocorrer se o pH do solo é suficientemente alto para ocasionar a reação, ou pela presença de água subterrânea saturada em  $\text{CO}_2$ . Isto é um fenômeno obser

vado com os elementos das terras raras e outros como Zr e Nb. Em condições mais alcalinas pode ocorrer alguma precipitação do estrôncio.

Porém, de todos os mecanismos possíveis, o comportamento típico dos solos frente aos íons de uma solução, parece ser o de troca-iônica. A primeira observação sobre este fenômeno de troca foi feita por Thompson e Spence <sup>[45]</sup> em 1845. Eles investigaram o poder do solo em absorver amônio, do sulfato de amônio. Mais tarde Way (1850) demonstrou que a decomposição de um sal de amônio pelo solo resulta na produção de uma quantidade equivalente de sal de cálcio, e que o processo era de natureza química. Desde então, as argilas minerais e os zeólitos, formados pelos compostos de alumínio-silicatos, altamente insolúveis são considerados trocadores inorgânicos e sua presença é um <sup>dos</sup> fatores que determinam a capacidade trocadora dos solos.

A retenção e a migração dos radionuclídeos pelo solo, dependem ainda de uma variedade de fatores de importância relativa. Dentre eles, nem todos estão presentes em todos os tipos de solo, como é o caso do calcário que está ausente de solos do tipo ácido. Ainda, alguns destes fatores são inerentes ao próprio solo como o pH, a granulometria, a presença de matéria orgânica, a composição, ~~etc.~~ <sup>[36,44]</sup> e outros são dependentes do radionuclídeo considerado (forma química) ou ainda das condições do meio ambiente como um maior ou menor índice pluviométrico.

(39)

#### 2.1.2. O SOLO

As partículas sólidas do solo variam enormemente

quanto à qualidade e o tamanho. Tradicionalmente as partículas do solo são divididas em 3 frações quanto ao tamanho: areia, <sup>silte</sup> limo e argila. Estas podem ser determinadas por análise mecânica do solo. Qualitativamente a fração sólida do solo é dividida em 4 subfrações: matéria primária, óxidos e sais, matéria orgânica e matéria secundária.

O solo possui poros de variadas formas e dimensões, que determinam um comportamento físico peculiar. A fração do solo que mais decisivamente determina seu comportamento físico é a fração argila, que é matéria secundária. Esta possui a maior área específica (área por unidade de massa) e por isso, é a fração mais ativa em processos físico-químicos que ocorrem no solo. Partículas de argila absorvem água e são responsáveis pelos processos de expansão e contração quando um solo absorve ou perde água. A maioria delas é carregada negativamente, e por causa disto, formam uma camada eletrostática dupla (electrostatic double layer) com íons da solução do solo e mesmo com moléculas de água que são dipolares. A areia e o <sup>silte</sup> limo possuem áreas específicas relativamente pequenas e conseqüentemente não mostram grande atividade físico-química.

### 2.1.3. A PRESENÇA DOS MINERAIS DE ARGILA NO SOLO E A CAPACIDADE DE RETENÇÃO (10,39,47)

A argila, constituída de partículas de diâmetro menor que  $2\mu m$ , compreende um grande grupo de minerais, alguns dos quais são amorfos, mas uma boa parte deles é constituída de cristais de tamanho coloidal e estrutura definida. Entre estes cris-

tais ou minerais de argila, se encontram os complexos de alumínio-silicatos. As argilas cristalinas mais comuns são as caolinitas, illitas, montmorilonitas e as vermiculitas. A estrutura destas argilas é basicamente formada de octaedros e tetraedros. As unidades octaédricas são formadas de 6 átomos de oxigênio ou grupos hidroxilas (OH), com um átomo de Mg, Al ou outro metal no centro. As unidades tetraédricas, por sua vez são constituídas de 4 átomos de oxigênio ou grupos de hidroxilas (OH), tendo como átomo central o silício.

Os tetraedros e octaedros são unidos pelos seus vértices por meio de átomos de oxigênio que são compartilhados, formando deste modo camadas de tetraedros e octaedros.

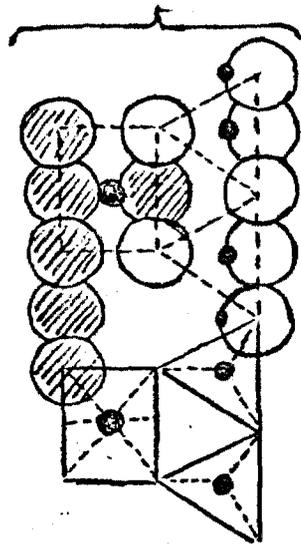
Existem 3 tipos principais de alumínio-silicatos, dependendo da relação entre camadas tetraédricas e octaédricas. Em minerais de 2 camadas (1:1) como as caulinita, uma camada octaédrica compartilha o oxigênio de uma camada tetraédrica. Em minerais de 3 camadas (2:1), como a montmorilonita e a illita, uma camada octaédrica compartilha oxigênio com duas camadas tetraédricas.

A figura 2.1. apresenta uma esquematização simplificada destas estruturas e a Tabela 2.1., mostra em resumo as propriedades estruturais e de troca-iônica das argilas mais comuns.

As estruturas assim descritas, também denominadas miscelas, são ideais e eletricamente neutras. Na natureza, durante sua formação, ocorrem substituições isomórficas de átomos



MINERAL 1:1

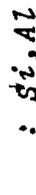
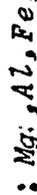
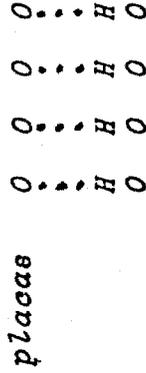


octaedros

tetraedros

Caulinita

pontes de hidrogênio entre



Talco

Sem ligações entre placas.

Com íons de  $K^+$  entre placas

que não se expandem (Illita).

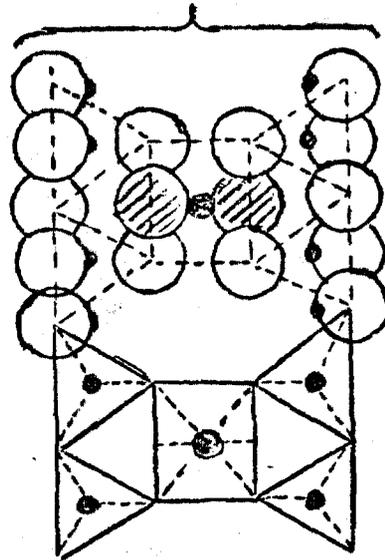
Montmorilonita ou Vermiculita

Com cátions adsorvidos e

quantidades variáveis de água

em placas que se expandem

MINERAL 2:1



tetraedros

octaedros

tetraedros

FIG. 2.1. Alumínio - Silicatos da fração argila.

TABELA 2.1.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS ARGILAS MAIS COMUNS EM H<sub>2</sub>O

Tipo de Argila	Tipo Estrutural	Posição dos sítios de troca	Sítio de Troca Predominante	Acessibilidade dos sítios internos	Condições entre as Camadas
Caulinita	Camadas não expansivas	Extremidade	Extremidade	Inacessível	Fechado
Ilita	Camadas não expansivas	Extremidade e interno	Extremidade	Difícil	Fechado
Montmorilonita	Camada expansiva	Extremidade e interno	Interno	Fácil	Aberto
Vermiculita	Camada expansiva	Extremidade e interno	Interno	Fácil	Aberto

Espaçamento do eixo-C são: Caulinita 7Å<sup>0</sup> - Ilita 10Å<sup>0</sup> - Montmorilonita 15Å<sup>0</sup> - Vermiculita 14Å<sup>0</sup>

racterização pela capacidade de troca iônica do solo que a contém. Esta é dada em miliequivalentes de íons trocados por 100g de solo.

(meq)

A maior parte dos solos tende a trocar cátions em extensão muito maior que os ânions. Por exemplo, amostras de montmorilonita pura, em pH -6 apresentam valores para a capacidade trocadora de cátions ao redor de 100 <sup>meq/100g</sup> miliequivalentes/100g, ao passo que a caulinita tem apenas 4 a 9 meq/100g. Estas diferenças são causadas principalmente, pelas diferenças nas densidades superficiais de carga (a caulinita não apresenta substituição interna (Al -p/- Si)), e nas superfícies específicas. Na Tabela 2.2. estão listadas as capacidades de troca-iônica de certos minerais.

TABELA 2.2.

<u>CAPACIDADES DE TROCA-IÔNICA DE ALGUMAS ARGILAS</u>	
<u>Tipo de Argila</u>	<u>Capacidade de Troca (meq/100g)</u>
<i>Caulinita</i>	3-15
<i>Haloisita 2H<sub>2</sub>O</i>	5-10
<i>Haloisita 4H<sub>2</sub>O</i>	40-50
<i>Montmorilonita</i>	80-100
<i>Ilita</i>	10-40
<i>Vermiculita</i>	100-150
<i>Clorita</i>	10-40
<i>Sepiolita, Atapulgita</i>	20-30

#### 2.1.4. O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ( K<sub>d</sub> )

Os fenômenos cromatográficos que ocorrem nos trocadores inorgânicos naturais, geralmente são complicados, pela diversidade dos materiais presentes e pela dificuldade apresentada nas medidas das atividades químicas reais dos elementos na fase sólida (solo). No entanto, pode-se definir uma medida prática para quantificar a afinidade relativa dos íons pelo solo. O coeficiente de distribuição no equilíbrio (k<sub>d</sub>) representa esta medida.

O K<sub>d</sub> é definido como sendo a razão entre a quantidade de soluto retida no solo (q) por unidade de massa (m) do solo e a quantidade de soluto remanescente na solução (C) por unidade de volume (V) da solução, após o equilíbrio.

$$K_d = \frac{q / m}{C / V} = \frac{q \cdot V}{C \cdot m} \quad (4)$$

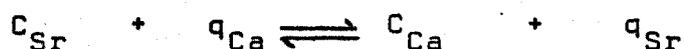
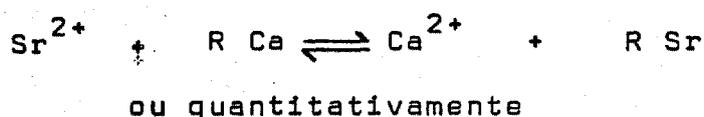
O K<sub>d</sub> é expresso em dimensões de { L<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> }, geralmente ml/g.

#### 2.1.5. O K<sub>d</sub> E O EQUILÍBRIO DE TROCA-IÔNICA

Quantitativamente, o fenômeno de troca-iônica pode ser descrito, baseando-se nas considerações de equilíbrio. As reações de troca iônica são estequiométricas e reversíveis. Para estas pode ser aplicada a lei da ação das massas. (1,10,38)

Seja um cátion radioativo como o Sr<sup>2+</sup> trocado por Ca<sup>2+</sup> pelo trocador de íons na forma R Ca, onde R é a matriz do

solo. A troca dos íons entre Sr e Ca é descrita pela seguinte reação de equilíbrio.



onde:

- $C_{\text{Sr}}$  : concentração de  $\text{Sr}^{2+}$  em solução
- $q_{\text{Ca}}$  : cálcio na matriz do solo,
- $C_{\text{Ca}}$  : concentração do  $\text{Ca}^{2+}$  trocado que passa para a solução.
- $q_{\text{Sr}}$  : concentração do Sr trocado, retido na matriz do solo.

Aplicando-se a lei da ação das massas neste equilíbrio, obtém-se

$$K_{\text{Sr} - \text{Ca}} = \frac{q_{\text{Sr}} \cdot C_{\text{Ca}}}{C_{\text{Sr}} \cdot q_{\text{Ca}}} \quad (5)$$

onde:

$K_{\text{Sr} - \text{Ca}}$  : coeficiente de seletividade para o estrôncio frente ao cálcio.  $K_{\text{Sr} - \text{Ca}} > 1$  quando o trocador retém preferencialmente o estrôncio.

$\frac{q_{\text{Sr}}}{C_{\text{Sr}}}$  : pela definição, é o coeficiente de distribuição do estrôncio entre a solução e a fase sólida (solo)

Assim:

$$K_{\text{Sr} - \text{Ca}} \cong K_{\text{d Sr}} \frac{C_{\text{Ca}}}{q_{\text{Ca}}}$$

Sendo a capacidade trocadora do material

$$Q = q_{\text{Ca}} + q_{\text{Sr}}, \text{ resulta } K_{\text{d Sr}} = K_{\text{Sr} - \text{Ca}} \frac{Q - q_{\text{Sr}}}{C_{\text{Ca}}} \quad (6)$$

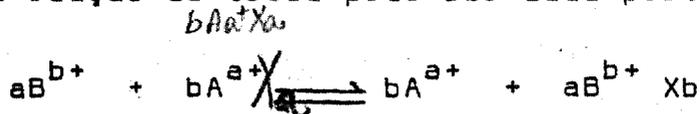
Porém, para o caso de quantidades de estrôncio extremamente baixas

•  $q_{Sr}$  é muito pequeno em relação a  $q_{Ca}$ , de modo que a relação

(6) pode ser escrita:

$$Kd_{Sr} = K_{Sr - Ca} \frac{Q}{C_{Ca}} \quad (7)$$

Para casos gerais, a reação de troca pode ser dada por:



onde X: radical ativo do solo

$B^{b+}$  : cátion a ser trocado em quantidades traços

$A^{a+}$  : um macrocomponente

O coeficiente de seletividade para esta reação será:

$$K_A^B = \frac{[A^{a+}]^b [B^{b+} Xb]^a}{[B^{b+}]^a [A^{a+} Xa]^b}$$

e o Kd do radioelemento  $B^{b+}$  entre o trocador X e a solução será:

$$Kd = \frac{B^{b+} Xb}{B^{b+}} = K_A^B \left[ \frac{A^{a+} Xa}{A^{a+}} \right]^{b/a} \quad (8)$$

2.1.6. FATORES QUE INFLUENCIAM O COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.

O Kd não depende da radioatividade contida na solução, mas depende de fatores químicos como a concentração, pH e presença de outros íons em competição na solução, além de outros fatores relacionados com o trocador, como por exemplo, tamanho de partículas e seletividade por determinados íons.

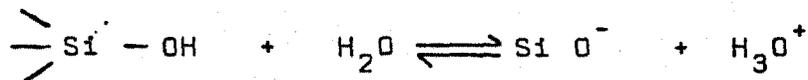
### 2.1.6.1. INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO

O pH da solução tem uma importância significativa sobre o Kd, em se tratando de troca iônica, ~~no solo~~. Em todos os casos estudados (29,31,37,61) para os diferentes radioelementos, observa-se uma relação direta entre Kd e o pH da solução.

Em geral, o Kd para troca catiônica em solos, é praticamente nulo em soluções muito ácidas, aumentando rapidamente com o aumento do pH.

No caso do solo, que <sup>pode</sup> ser considerado como uma resina fraca, a diminuição do Kd com o pH pode ser explicado pela competição exercida pelos íons H<sup>+</sup> na ocupação dos sítios de cargas negativas, diminuindo as possibilidades de outros cátions presentes na solução, de serem trocados.

Por outro lado, como as argilas possuem cargas negativas pela ionização dos grupos hidroxilas, expostos nas extremidades da estrutura cristalina, o aumento do pH ocasiona o aumento destas cargas negativas, como pode ser explicado pela lei da ação das massas:



Nestes casos, foi observado que a retenção do estrôncio é particularmente sensível às mudanças no pH (29).

### 2.1.6.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NA SOLUÇÃO

A influência da concentração do elemento no  $K_d$  pode ser observada pela expressão (8).

$$K_d = K_A^B \left[ \frac{Aa + Xa}{A^{a+}} \right]^{b/a}$$

onde se verifica que o  $K_d$  é inversamente proporcional à concentração dos íons trocáveis em solução.

Este fato é de suma importância para os radioelementos presentes nos resíduos líquidos. Com os valores de  $K_d$  em função da concentração pode se avaliar a quantidade de radioelemento que o solo pode absorver, observando-se as restrições implicadas nos valores dos limites de dose.

Observa-se que para muitos casos, quando a concentração dos radioelementos Cs e Sr, são inferiores a  $10^{-6}$  M o  $K_d$  pode ultrapassar de 1.000, sendo maior ainda para elementos polivalentes como o Pu<sup>(37)</sup>.

### 2.1.6.3. INFLUÊNCIA DE OUTROS ÍONS PRESENTES NA SOLUÇÃO

A presença de outros íons em solução, em macroquantidades em relação ao elemento em particular, afeta o  $K_d$  pelo mesmo efeito de competição e de concentração como pode ser verificado novamente pela expressão (8). Vários autores tem demonstrado que a retenção de césio e estrôncio é reduzida, em altos

conteúdos de  $\text{NaNO}_3$  ou  $\text{KNO}_3$  (29,31,36,37,42). Isto pode ser explicado pela afinidade do solo pelo cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ , embora em menor grau do que para o césio, pois entre os alcalinos a seletividade aumenta com o aumento do raio-iônico<sup>(51)</sup>. Assim, para o solo de Hanford o  $K_d$  do césio decresce de 5.000 para 1,5 em soluções de  $\text{NaCl}$ .

A seletividade com base na valência de crece para os de menor valência, e poderia ser:

Tetravalente > trivalente > divalente > monovalente

—————▶  
seletividade decrescente

No caso do solo, porém, cada tipo de argila parece apresentar preferência por um elemento em particular. Assim por exemplo, a vermiculita possui seletividade <sup>(28,50)</sup> maior para o césio do que para o estrôncio, ao contrário da montmorilonita.

Em geral os estudos de sorção das argilas mostram a seguinte ordem de seletividade.

Seletividade decrescente  
—————▶

Caulinita	:	$^{95}\text{Zr}$	>	$^{95}\text{Nb}$	>	$^{90}\text{Sr}$	>	$^{137}\text{Cs}$	>	$^{60}\text{Co}$
Ilita	:	$^{137}\text{Cs}$	>	$^{60}\text{Co}$	>	$^{95}\text{Zr}$	>	$^{95}\text{Nb}$	>	$^{90}\text{Sr}$
Montmorilonita:		<del><math>^{90}\text{Sr}</math></del>	>	$^{137}\text{Cs}$	>	$^{60}\text{Co}$	>	$^{90}\text{Sr}$	>	$^{95}\text{Nb}$
Vermiculita	:	$^{137}\text{Cs}$	>	<del><math>^{95}\text{Sr}</math></del>	>	$^{60}\text{Co}$				

<sup>90Sr</sup>  
<sup>95Zr</sup>  
<sup>85Sr</sup>

### 2.1.7. MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E DA CAPACIDADE DE TROCA

A validade do coeficiente de distribuição está sujeita aos métodos de determinação. Pode-se efetuar a medida do  $K_d$  ~~por~~ <sup>por</sup> ~~dois~~ princípios diferentes.

(13)

#### 2.1.7.1. ENSAIO ESTÁTICO EM COPO ( BATCH)

Uma quantidade conhecida de matéria adsorvente (no caso, o solo) é ~~posta~~ <sup>colocada</sup> em contacto com uma solução de volume e concentração conhecidos, até que o equilíbrio seja atingido.

Após o equilíbrio, mede-se a concentração do elemento remanescente na solução.

O  $K_d$  é calculado a partir de sua definição (eq.4).

$$K_d = \frac{q/m}{C/V} \quad (9)$$

$$K_d = \left[ \frac{C_0 - C}{C} \right] \frac{V}{m}$$

onde:  $C_0$  = concentração inicial do elemento na solução

$C$  = concentração do elemento na solução, depois do equilíbrio.

$V$  = volume da solução em ml

$m$  = massa do solo em gramas

(38)

2.1.7.2. ENSAIO DINÂMICO EM COLUNA

Faz-se percolar através de uma coluna contendo uma massa (m) conhecida do material adsorvedor (solo), uma solução contendo uma concentração  $C_0$  do elemento em estudo. À saída da coluna, recolhem-se as frações  $dV$  do efluente, e medem-se suas concentrações (C). A percolação finda quando após uma passagem de um volume  $V_1$ , a concentração do efluente se iguala a concentração inicial da solução, isto é, quando a coluna esfá saturada, ou

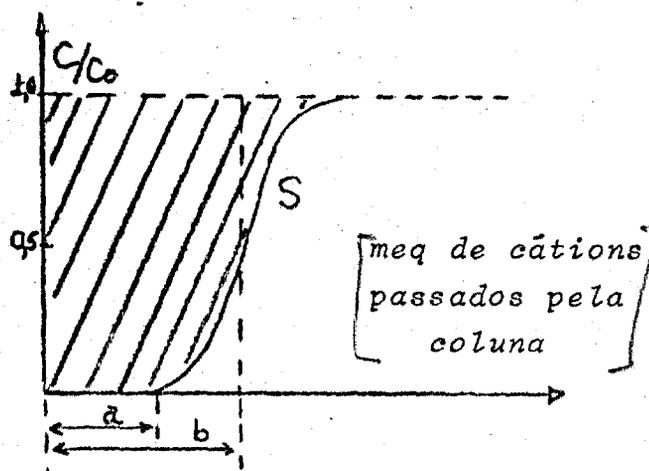
$$C/C_0 = 1.$$

Com os dados de concentração e volume obtidos traça-se uma curva de  $\frac{C}{C_0}$  em função do volume correspondente, como mostra a figura

2.2

*[A figura 2.2 foi colocada na outra página, por engano.]*

FIGURA 2.3.

DETERMINAÇÃO GRÁFICA DO  $K_d$ .

Esta curva é comumente chamada de curva de quebra (Curva de Breakthrough). Após a saturação da coluna, existe um equilíbrio entre  $C_0$ , a concentração do elemento na água de volume  $V_f$  e a concentração  $q$  do elemento sobre a massa  $m$  do sólido, de modo que:

$$V_1 C_0 = qm + vf C_0 + \int_0^{V_1} C dV$$

[quantidade total] = [Quantidade fixada] + [quantidade na H<sub>2</sub>O] +  
[quantidade no efluente]. da coluna

onde  $vf$  é o volume de vazios

$v$  = volume do material adsorvedor

$f$  = porosidade do material ou fração de vazios do material

$$V_1 = \frac{q}{C_0} m + vf + \int_0^{V_1} \frac{C}{C_0} dV$$

onde  $\int_0^{V_1} \frac{C}{C_0} dV$ , representa a área sob a curva na Fig.2.2

A medida exata desta área é difícil, por causa da imprecisão na posição de  $V_1$ .

Assim constrói-se uma vertical de abcissa  $\bar{V}$  tal que a área (1) seja igual a (2), deste modo

$$\int_0^{V_1} \frac{C}{C_0} dV = \text{área A' B' C' D.}$$

Como  $V_1$  corresponde à área A.B.C.D. tem-se

$$V = \frac{q}{C_0} m + vf \text{ então}$$

$$K_d = \frac{q}{C_0} = \frac{\bar{V} - vf}{m}$$

Na prática este método de determinação de  $K_d$  é muito difícil, pois exige o conhecimento exato dos parâmetros da coluna, além disso a curva S deve ser mais simétrica possível, para diminuir a imprecisão na determinação de  $\bar{V}$ , o que se conse-

que em condições ideais.

Portanto, o  $K_d$  é mais comumente medido pelo processo em copo, que fornece medidas mais rápidas e simples.

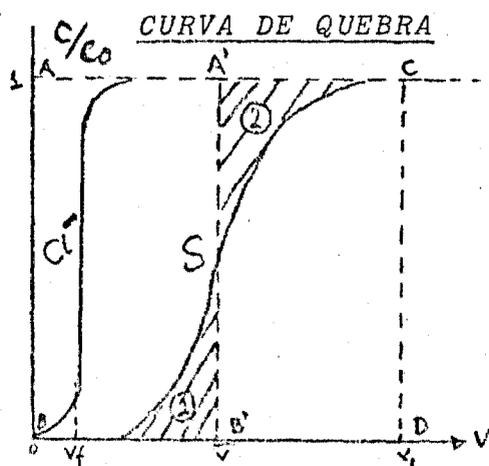
O volume de vazios  $v_f$  pode ser determinado pela área sobre a curva de saturação do ânion Cloreto ( $Cl^-$ ), pois considera-se que não ocorre troca aniônica no solo <sup>(11)</sup>, e que o ânion acompanha o movimento da água.

(11,46)

### 2.1.7.3. CAPACIDADE TOTAL DE TROCA

A capacidade de troca total, e o volume de quebra (breakthrough) podem ser avaliadas a partir das curvas de quebra. (Figura 2.3).

FIGURA 2.3.



A área hachurada representa a capacidade total da coluna. Para as curvas S simétricas, esta área é a mesma subentendida pelo valor da abcissa  $b$  e um valor de  $C/C_0 = 1$ . Na prática estas curvas não possuem a forma completamente simétricas.

mas ainda assim este tipo de avaliação fornece uma estimativa da capacidade de troca total da coluna.

Nesta mesma curva, a abcissa (a) representa o volume de quebra ou volume de Breakthrough nas condições de coluna. Normalmente este valor é tomado como sendo aquele em que  $C/C_0 = 0,001$  ou seja, o valor no qual há 99,9% de retenção do elemento considerado. Este valor depende da sensibilidade do método usado para detectar as primeiras quantidades do elemento que aparecem no efluente.

A capacidade de troca pode ser determinada ainda pelo método de eluição. Neste método, percola-se a coluna de trocador, com o elemento considerado. Após a saturação da coluna procede-se a lavagem para retirar excessos e eventuais quantidades retidas mecanicamente. Em seguida, o elemento retido na coluna é eluído com uma solução adequada para cada caso. A quantidade do elemento retido na coluna, é determinada no volume eluído.

## 2.2. MIGRAÇÃO

### 2.2.1. IMPORTÂNCIA DO $K_d$ NOS PROCESSOS DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS PELO SOLO

Uma eliminação de líquidos radiativos na superfície do solo pode provocar <sup>sérios</sup> importantes riscos de propagação subterrânea se a contaminação atingir o lençol freático, portanto, a

velocidade de migração dos íons no leito subterrâneo de água é extremamente importante para avaliação destes riscos.

No solo, a ocorrência das águas subterrâneas são divididas em 2 zonas <sup>(53)</sup>; zona de saturação e zona de aeração. Na zona de saturação todos os interstícios estão preenchidos com H<sub>2</sub>O, sob pressão hidrostática. Na zona de aeração esses interstícios são parcialmente ocupados por H<sub>2</sub>O e parcialmente por ar.

O movimento da água no aquífero e na zona de aeração obedecem a leis diferentes. É difícil portanto, dentro de certos limites efetuar uma estimativa do movimento dos íons dentro da água num meio saturado. É possível, entretanto, por analogia com as leis cromatográficas calcular a relação das velocidades respectivas de migração da H<sub>2</sub>O e dos íons, de modo que a importância do Kd pode ser expressa em função da velocidade relativa de migração dos íons através do leito subterrâneo de água, dada pela relação (V<sub>F</sub>):

$$V_F = \frac{V_A}{V_R} \quad (10)$$

onde V<sub>R</sub> = velocidade do radioisótopo

V<sub>A</sub> = velocidade da H<sub>2</sub>O no leito subterrânea

Muitas teorias sobre a migração dos radionuclídeos no solo foram desenvolvidas <sup>(2,8)</sup> porém, Inoue e Kaufman <sup>(14)</sup>, desenvolveram uma equação teórica considerando a relação (V<sub>F</sub>) e a dispersão hidráulica. As velocidades do radioisótopo e da água subterrânea, são relacionadas por meio dos parâmetros inerentes ao solo (porosidade f, densidade ρ) e do parâmetro que caracteriza o comportamento do radioisótopo num meio sólido (Kd). Assim

$V_F$ , é dado por:

$$V_F = \frac{V_A}{V_R} = 1 + \rho \frac{(1 - f)}{f} K_d \quad (11)$$

A aplicabilidade desta expressão repousa em pelo menos 4 condições:

- 1º)- A porosidade da formação (f) deve permanecer constante numa faixa pequena de valores, desde que a expressão é sensível a mudanças na porosidade. As medidas de porosidades em campo, geralmente variam muito.
- 2º)- O Coeficiente de distribuição (Kd) deve permanecer constante no tempo e espaço, porém o Kd é dependente de uma série de fatores, para o caso de íons em solo.
- 3º)- Deve haver condição de equilíbrio em todos os pontos de contacto entre os cátions no solvente e aqueles retidos no sólido.
- 4º)- As condições de fluxo estacionário devem ser mantidas em qualquer tempo.

Apesar dessas condições, esta expressão é perfeitamente válida, *para estimativa de velocidade relativa*, pois os parâmetros do solo são de difícil determinação (5).

### 2.2.2. O FLUXO DE H<sub>2</sub>O SUBTERRÂNEA

Somente uma parte da água contida num aquífero é

livre para fluir. O restante fica retida na superfície das partículas minerais.

A velocidade da água no meio subterrâneo pode ser dado pela teoria desenvolvida por Darcy, mais conhecida como a lei de Darcy (59)

$$Q = K A \frac{dh}{dL} \quad (12)$$

onde:

Q: vazão de água que atravessa a área A

K: uma constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica e

$dh/dL$ : o gradiente hidráulico, normalmente expresso em unidades  $\{L.L^{-1}\}$ , ou porcentagem.

O coeficiente de permeabilidade K, mede a maior ou menor, facilidade que cada solo, quando saturado, oferece ao escoamento da água através de seus interstícios.

O coeficiente de permeabilidade K tem dimensões de  $\{L / T\}$  ou velocidade. Geralmente dado em metros /dia.

Da expressão (12) pode-se calcular a velocidade da água  $V_A$

$$V_A = \frac{Q}{A} = K \frac{dh}{dL} \quad (13)$$



A permeabilidade depende entre outros parâmetros'

do tamanho das partículas e da porosidade do solo, além da pressão a que está submetido o solo e da viscosidade da água, que é função da temperatura.

Geralmente, quanto menor o tamanho das partículas do material do <sup>a</sup>equífero, menor é o fluxo da água sob um dado gradiente hidráulico. Tolman<sup>(54)</sup> indica que sob um gradiente hidráulico de 0,01 (1%) a água flue a 0,001 pés/dia ( $3 \times 10^{-4}$  m/d) num meio argiloso.

As velocidades reais do movimento da água variam de um ponto para outro, e a lei de Darcy é aplicável somente dentro das faixas de fluxo em regime laminar, onde as forças resistivas governam o fluxo. Afortunadamente na maioria dos casos de movimento da água subterrânea pode <sup>se</sup>aplicar a lei de Darcy.<sup>(52)</sup>

Na Tabela 2.3 são descritos alguns dados para indicar a ordem de grandeza dos coeficientes de permeabilidade com o tipo de solo:

TABELA 2.3.

VALORES DE PERMEABILIDADE COM O TIPO DE SOLO

SOLO	K (m/s)	Porosidade (%)	tamanho <sup>das</sup> grãos (mm)
Pedregulho	$10^{-1} - 10^{-2}$	5-15	$D > 2,00$
Areia Grossa	$15 \cdot 10^{-2} - 10^{-2}$		0,06 a
Areia Fina	$10^{-2} - 10^{-3}$	20-35	
Areia de Duna	$10^{-4} - 10^{-5}$		2,00
Silte	$10^{-5} - 10^{-7}$		$0,002 < D < 0,06$
Argila Arenosa	$10^{-7} - 10^{-8}$	45-50	
Argila	$< 10^{-8}$		$< 0,008$

## CAPÍTULO 3

### 3. EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

O trabalho experimental constou principalmente da determinação do coeficiente de distribuição  $K_d$ , para os radioelementos <sup>137</sup>Cs e <sup>90</sup>Sr, de estudos sobre os fatores que influenciam a retenção destes radionuclídeos no que concerne a natureza da solução-resíduo, e determinações de alguns parâmetros referentes ao solo.

#### 3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- pHmetro E-520, da Methohm Herisau
- Difratorômetro de Raios-X, da Philips Norelco KVA e GEOL 1 KVA, para análise dos minerais do solo ( do Instituto de Geociências da U.S.P.)
- Espectrômetro Monocanal, com detector de  $^{227}\text{Ac}$  NaI (Tl) de 2" x 2", modelo 8753 da Nuclear Chicago para detecção da radiação gama.
- Detector Geiger Müller da Nuclear Chicago, para contagens beta.
- Espectrômetro de Absorção Atômica da Jarrel Ash.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

As amostras do solo foram coletadas em 3 locais diferen-

tes da área do Instituto de Energia Atômica, a uma profundidade de aproximadamente 2 metros, nos pontos assinalados na figura 3.1.

A seguir, as amostras foram colocadas num recipiente adequado e espalhadas, de modo a permitir uma secagem mais rápida ao ar. Após a secagem a amostra foi homogeneizada, efetuando-se uma leve trituração num almofariz.

Por causa da interferência física e ausência de capacidade de troca, os pedregulhos foram removidos, passando-se a amostra do solo numa peneira com malhas de 2mm de abertura. Para o estudo foram utilizados a fração com granulometria menor que 2mm.

### 3.3. DETERMINAÇÃO DOS MINERAIS PRESENTES NO SOLO

Para uma melhor compreensão da capacidade de troca do solo, efetuou-se uma análise qualitativa do solo, para determinação dos minerais de argila presentes. <sup>Para isso</sup> Utilizou-se de Difratorômetro de Raios-X, ~~pertencente ao Instituto de Ciências, da USP e por esta análise~~ determinaram-se os minerais tanto da fração grossa como da fração argila das amostras de solo.

### 3.4. PARÂMETROS RELACIONADOS COM O SOLO

#### 3.4.1. DETERMINAÇÃO DO pH

O pH do solo foi determinado pelo método da água

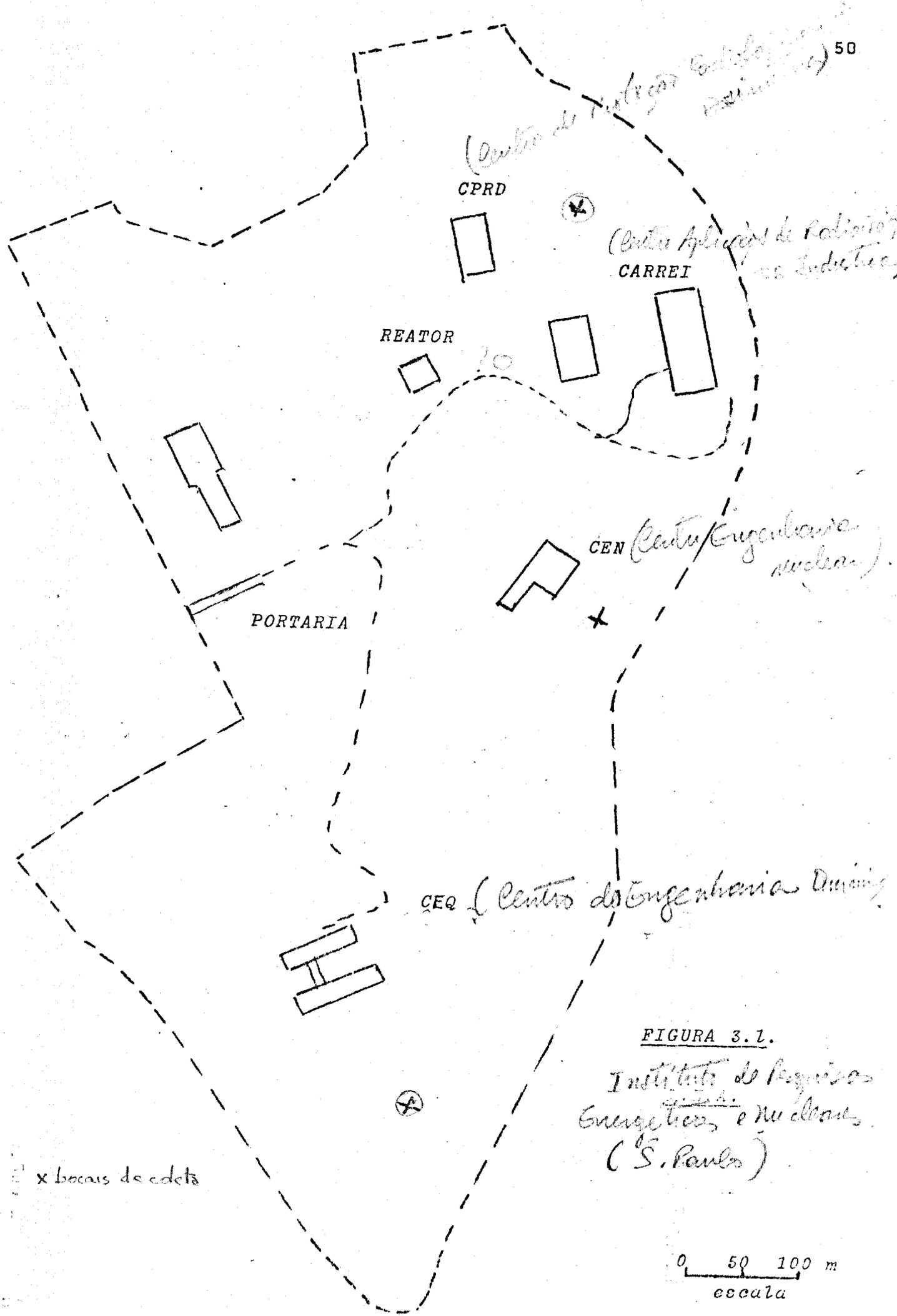


FIGURA 3.1.

Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares  
(S. Paulo)

destilada <sup>(41)</sup>. 10 g de terra foram agitados continuamente durante 60 minutos com 50 ml de água destilada. Fez-se medida do pH imediatamente após terminar a agitação, introduzindo-se diretamente na suspensão formada, o eletrodo do pHmetro. Estas medidas foram efetuadas para as amostras recolhidas nos 3 locais.

#### 3.4.2. DENSIDADE "BATIDA" DO SOLO <sup>(40)</sup>

O método consiste em adicionar sucessivamente pequenas quantidades de terra, num recipiente de volume exatamente conhecido. A cada porção de terra adicionada, deixa-se cair o recipiente várias vezes de uma altura de aproximadamente 10cm sobre uma superfície de madeira. Procede-se desta maneira para permitir um melhor arranjo dos grãos, de modo a ocupar todo o espaço disponível entre eles. Assim quando o recipiente estiver cheio, determina-se a massa específica.

#### 3.4.3. POROSIDADE ( $\rho$ )

Neste trabalho, determinou-se a porosidade utilizando o método citado por Rensburg <sup>(4)</sup>, que consiste em medir o volume de água que se infiltra em um volume de solo conhecido, sem deslocá-lo. O arranjo experimental é simples e consiste de um tubo com diâmetro interno de cerca de 1mm, adaptado a uma coluna de solo numa das extremidades e noutra extremidade a uma bureta. Considera-se desprezível a difusão pelas paredes laterais da coluna.

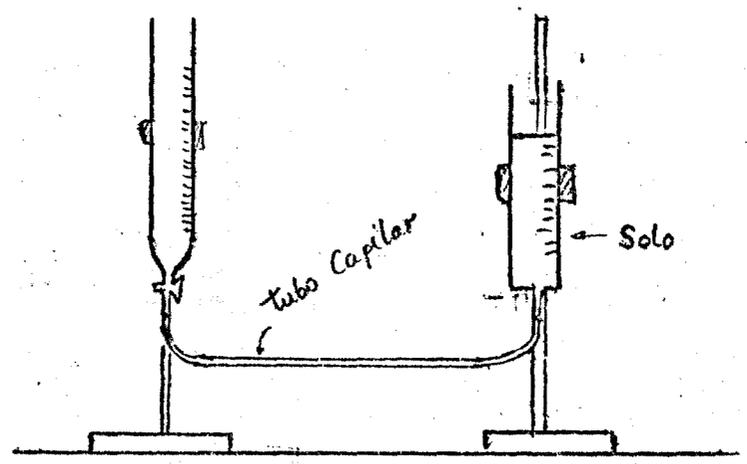
Na figura 3.2., está representado o arranjo exper-

rimental utilizado para determinação do volume de vazios do solo.

$$\text{porosidade (\%)} = \frac{\text{volume de água medido}}{\text{volume total do solo na coluna}}$$

FIGURA 3.2.

ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE POROSIDADE.



3.4.4. PERMEABILIDADE DO SOLO (K)

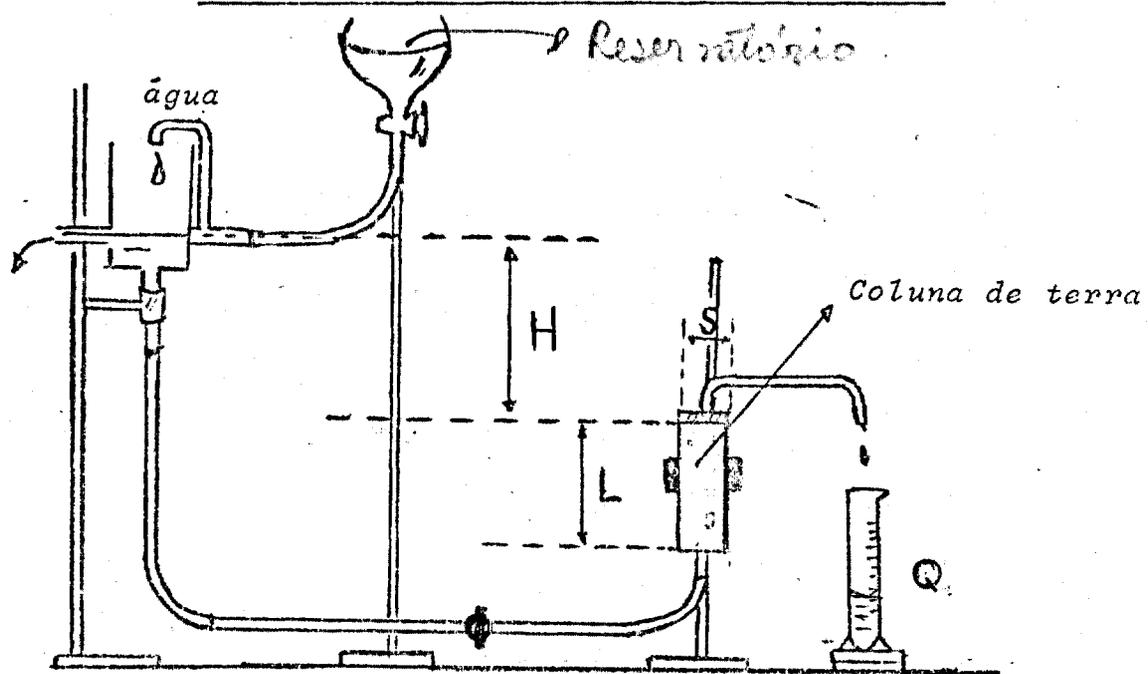
Existem dois métodos possíveis para a medida de permeabilidade, em laboratório <sup>(52,53)</sup>: permeâmetro de carga constante e permeâmetro de carga variável.

Neste trabalho adotou-se, o método de carga constante. Quantitativamente estas medidas são difíceis de se obter, e dão apenas um valor aproximado dos reais, por causa das diferenças de condições existentes em campo e em laboratório, porém os resultados são válidos, <sup>(52)</sup> para o tipo de estimativa proposto neste trabalho.

O arranjo experimental está representado na figura 3.3.

FIGURA 3.3.

ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE K.



Chamando de H a sobrepressão da água, de L a espessura da amostra, S a secção transversal da mesma, e Q a vazão de água, calcula-se o coeficiente de permeabilidade pela expressão (14)

$$K = \frac{Q \cdot L}{SH} \quad \text{ou} \quad (14)$$

Experimentalmente, fixa-se os valores de L, H e S e mede-se a vazão, pelo volume (V) de água recolhido num determinado intervalo de tempo t.

$$Q = \frac{V}{t}$$

e a expressão (14) torna-se:

$$K = \frac{V \cdot L}{t SH} \quad (15)$$

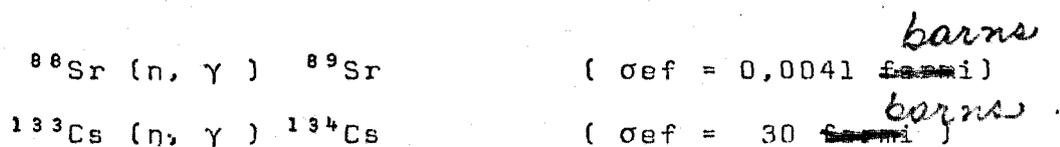
### 3.5. SELEÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS

Neste trabalho estudou-se a retenção dos produtos de fissão  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{90}\text{Sr}$  no solo do Instituto de Energia Atômica, por serem estes radioisótopos considerados críticos por causa de suas meias-vidas longas.

Como a obtenção destes radioisótopos só é possível pela irradiação de uma amostra de urânio, por um longo período e além disso é necessário esperar um tempo razoável de decaimento para o manuseio seguro da amostra, optou-se pelos isótopos estáveis destes radionuclídeos, que poderiam ser ativados por curto espaço de tempo. Isto foi possível porque o Kd não depende da radioatividade dos elementos.

Os isótopos escolhidos foram o césio-134 e o estrôncio-89, ambos obtidos por irradiação de seus isótopos estáveis, no reator IEA-R1 do Instituto de Energia Atômica. Nas irradiações utilizaram-se os carbonatos correspondentes:  $\text{Sr CO}_3$  e  $\text{Cs}_2 \text{CO}_3$ .

As reações de formação são:



Ambos não apresentam reações secundárias, possuindo boas características para o trabalho. Na Tabela 3.1. apresentam-se as características nucleares destes radioisótopos.

TABELA 3.1.

PROPRIEDADES NUCLEARES DO  $^{134}\text{Cs}$   $^{89}\text{Sr}$ 

<i>Nuclídeo</i>	<i>Meia-Vida</i>	<i>modo de decaimento</i>	<i>principais energias (MeV)</i>
$^{89}\text{Sr}$	53 d	$\beta$	1,46
$^{134}\text{Cs}$	2,01 a	$\beta ; \gamma$	$\beta$ 0,568
			$\beta$ 0,602
			$\gamma$ 0,794 $\beta$ 0,090
			$\gamma$ 1,35 $\beta$ 0,658

O  $\text{Sr CO}_3$  após irradiação foi transformado no sal solúvel de cloreto, por dissolução em HCl 1N e aquecimento até secagem total repetidas vezes. As soluções de Sr foram obtidas então a partir do  $\text{SrCl}_2$  assim tratado. Como a secção de choque para a reação (n, $\gamma$ ) do Sr é muito pequena, a faixa de concentrações que se pode preparar foi até  $1,0 \times 10^{-4}$  M.

O  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  não necessitou nenhuma operação de conversão, pois é solúvel em água. Como ele é um composto facilmente ativável foi utilizado como traçador.

### 3.6. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (Kd)

#### 3.6.1. CÉSIO

O coeficiente de distribuição foi determinado pelo processo em copo descrito no ítem 2.1.7.

A razão massa de solo para volume da solução foi

mantida constante em todas as determinações (1:50). Em geral utilizou-se 2g de terra para 100ml de solução Cs e traçador. O tempo de contato entre o solo e a solução também foi mantida constante para todas as medidas, sendo considerado de 4 horas o período para o sistema atingir o equilíbrio, durante o qual foi agitado em intervalos de tempo regulares. Logo após o equilíbrio o sistema foi centrifugado e a concentração final do Cs em solução foi medida por meio de contagens de uma alíquota da solução centrifugada. As contagens foram efetuadas no espectrômetro de NaI' (T1). Como a atividade é proporcional à concentração calculou-se o  $K_d$  pela seguinte expressão :

$$K_d = \frac{[(A_i - A_f) \cdot V]}{[A_f] \cdot m} \quad \frac{\text{ml}}{\text{g}}$$

Onde:

- $A_i$  : contagem inicial
- $A_f$  : contagem final
- $V$  : volume da solução
- $m$  : massa de solo

Para um estudo da influência da concentração do ra ~~dioelemento foram efetuadas medidas nas determinações de~~ *determinaram-se os valores de*  $K_d$ , para concentração de Cs abrangendo uma faixa de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$

A influência do pH da solução foi estudada variando-se o pH entre 3 e 11, por adição de HCl ou NaOH, conforme o caso. Efetuou-se também um estudo das soluções em presença de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KNO}_3$  em diferentes concentrações.

### 3.6.2. ESTRÔNCIO

Para o estrôncio seguiu-se a mesma linha de estudos

citados no ítem 3.6.1 para o césio. As soluções contendo estrôncio-89 foram estudadas até a concentração de  $10^{-4}$  M, a partir daí não se obteve contagens sensíveis em consequência da baixa atividade obtida nas irradiações. As contagens do estrôncio-89 foram efetuadas no detector Geiger Muller. As medidas para concentrações mais baixas (até 1 ppm) foram efetuadas com o composto  $SrCl_2$  inativo, no espectrômetro da absorção atômica, calibrado para Sr em 460,7 ~~nm~~<sup>mμ</sup>.

Analogamente ao Cs efetuou-se um estudo variando-se o pH da solução e seu conteúdo salino.

### 3.7. ESTUDO DE RETENÇÃO EM COLUNAS

Para simular as condições de campo foi realizado um estudo em condições dinâmicas em colunas de solo montadas em laboratório. Para tanto, faz-se percolar a solução na coluna em sentido descendente e os volumes de efluentes foram medidos por meio de contagens adequadas para cada caso. A partir destes dados foram construídas as curvas de quebra (breakthrough) para cada radionuclídeo, e avaliou-se o volume de quebra para cada caso.

Além disso, determinou-se a capacidade de troca total do solo pelo método de eluição;

- 1º) - No caso do Cs, a coluna foi eluída com HCl 1N, recolhendo-se um volume de 100 ml onde foi medida a quantidade retida.
- 2º) - Para o Sr, utilizou-se solução em  $BaCl_2$  a 0,5N, recolhendo-se um volume de 100 ml onde foi determina

da a quantidade retida.

.Neste estudo utilizaram-se colunas de vidro com diâmetros de 2 cm e 3 cm.

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS

#### 4.1. OS MINERAIS PRESENTES NO SOLO

As dimensões das partículas podem variar muito no solo ; em virtude deste fato, para efeito de análise dos minerais, a amostra é dividida em duas frações: fração grossa e muito grossa cujas dimensões de partículas são maiores que 0,06 mm e fração ' fina e muito fina, onde se incluem as argilas, de dimensões menores que 0,06 mm.

As frações grossas, como os pedregulhos são fragmentos ' de rochas compostos de um ou mais minerais e as frações finas ge ralmente de um só mineral.

Os resultados da análise no difratômetro de raios-X, revelaram para o solo do Instituto de Energia Atomica, a presença dos seguintes minerais:

a) - Fração Grossa

Para densidade de partículas maiores que  $2,9 \text{ g/cm}^3$ :

- Turmalina

- Biotita

- Quartzo

Para densidade de partículas menores que  $2,9 \text{ g/cm}^3$ :

- Quartzo

- Gipsita

b) - Na fração fina observou-se a presença dos seguintes minerais de argila.

- Caulinita (  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$  )

- Illita (  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_2)(\text{AlSi})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  )

#### 4.2. PARÂMETROS RELACIONADOS COM O SOLO

##### 4.2.1. pH

O pH obtido para os solos recolhidos nos 3 locais do Instituto de Energia Atômica está entre 6,0 e 6,7.

##### 4.2.2. DENSIDADE

Volume do recipiente utilizado foi de  $(103,7 \pm 0,4) \text{ cm}^3$  em uma média de 10 medidas.

Na Tabela 4.1., mostram-se os resultados da densidade "batida" obtida para 8 medidas efetuadas.

O valor médio da massa foi  $\bar{m} = (156,2 \pm 2,0) \text{ g}$ .

Calculado o valor médio da densidade, colocados na Tabela 4.1., obteve-se :

$$\bar{d} = 1,50 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$$

TABELA 4.1.MEDIDAS DE DENSIDADE " BATIDA " ( g/cm<sup>3</sup> )

Nº	Massa M ( g )	Densidade d ( g/cm <sup>3</sup> )
1	155,7	1,50
2	156,6	1,51
3	153,0	1,47
4	158,0	1,52
5	157,8	1,52
6	156,9	1,51
7	153,2	1,48
8	158,2	1,52

 $\bar{d} - - - - - 1,50 \pm 0,02$

### 4.2.3. POROSIDADE

A porosidade foi determinada para o solo tratado conforme o ítem (3.3.), cuja densidade é de  $(1,50 \pm 0,02) \text{ g/cm}^3$ .

Na Tabela 4.2, apresenta-se os resultados obtidos em 8 determinações. Como  $f$  é uma relação entre volumes, é adimensional.   
 seu valor

O valor médio de porosidade  $f$  foi de :

$$\bar{f} : 0,35 \pm 0,02$$

TABELA 4.2.

#### MEDIDAS DE POROSIDADE

$N^{\circ}$	$f$
1	0,39
2	0,34
3	0,38
4	0,36
5	0,34
6	0,37
7	0,35
8	0,33

$$\bar{f} : 0,35 \pm 0,02$$

4.2.4. COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE

No cálculo dos coeficientes de permeabilidade, utilizando-se da eq.(15),

$$K = \frac{V \cdot L}{t \cdot S \cdot H} \quad \text{manteve-se os seguintes parâmetros constantes:}$$

$$L = 6 \text{ cm}$$

$$S = 1,66 \text{ cm}^2$$

$$H = 20 \text{ cm}$$

Os volumes para o cálculo da vazão foram coletados em intervalos variáveis de 90 a 120 minutos.

A Tabela 4.3. fornece as vazões, e coeficientes de permeabilidade, obtidas em 5 determinações.

O valor médio obtido foi:

$$\bar{K} = (0,17 \pm 0,07) \text{ m/d}$$

TABELA 4.3.

COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE ( m/d )

Nº	Q (cm <sup>3</sup> /min)	K ( m/d )
1	7,9 • 10 <sup>-2</sup>	0,20
2	5,4 • 10 <sup>-2</sup>	0,14
3	7,5 • 10 <sup>-2</sup>	0,19
4	2,5 • 10 <sup>-2</sup>	0,06
5	9,6 • 10 <sup>-2</sup>	0,25

#### 4.3. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ( Kd )

##### 4.3.1. CÉSIO

Os valores do coeficiente de distribuição do Césio em função do pH e de sua concentração em solução podem ser observados na Tabela 4.4.

Cada valor da tabela é média de 6 medidas.

O Kd é expresso em ( ml /g )

##### 4.3.2. ESTRÔNCIO

Os valores de distribuição (Kd) para o estrôncio em função da concentração e do pH da solução, estão colocados na Tabela 4.5. Analogamente ao Césio, cada valor da tabela é média de 6 medidas.

##### 4.3.3. INFLUÊNCIA DE OUTROS CÁTIONS EM SOLUÇÕES DE CÉSIO E ESTRÔNCIO

A influência de  $K^+$  e  $Na^+$ , nos valores de Kd para soluções de césio a uma concentração de  $3,0 \times 10^{-5} M$  e em soluções de estrôncio  $1,1 \times 10^{-4} M$  ( 10 ppm ), estão colocados na Tabela 4.6. O pH das soluções foi de 5,5 a 6,0.

pH	concentração		$10^{-3} M$	$5,0 \pm 10^{-3} M$	$10^{-3} M$	$5,0 \pm 10^{-4} M$	$10^{-4} M$	$7,5 \pm 10^{-5} M$
	3	5						
3	5,1 ± 0,8	6,4 ± 1,2	6,4 ± 1,2	5,1 ± 0,8	6,4 ± 1,2	78,7 ± 1,6	14,6 ± 1,6	31 ± 3
5	5,4 ± 1,1	6,5 ± 1,1	6,5 ± 1,1	5,4 ± 1,1	6,5 ± 1,1	25 ± 2	25 ± 2	32 ± 3
7	6,5 ± 1,0	7,4 ± 1,2	7,4 ± 1,2	6,5 ± 1,0	7,4 ± 1,2	35 ± 3	29 ± 2	57 ± 4
9	5,0 ± 1,2	6,8 ± 0,8	6,8 ± 0,8	5,0 ± 1,2	6,8 ± 0,8	25 ± 2	37 ± 3	57 ± 6
11	4,1 ± 0,7	9,5 ± 0,5	9,5 ± 0,5	4,1 ± 0,7	9,5 ± 0,5	25 ± 2	46 ± 6	65 ± 5

pH	concentração		$10^{-5} M$	$7,5 \pm 10^{-6} M$	$10^{-5} M$	$7,5 \pm 10^{-6} M$	$5,0 \pm 10^{-6} M$	$10^{-6} M$
	3	5						
3	25 ± 2	37 ± 1	37 ± 1	25 ± 2	37 ± 1	39 ± 4	36 ± 3	48 ± 5
5	36 ± 5	61 ± 4	61 ± 4	36 ± 5	61 ± 4	121 ± 14	152 ± 11	178 ± 11
7	80 ± 7	121 ± 13	121 ± 13	80 ± 7	121 ± 13	137 ± 23	251 ± 25	258 ± 42
9	134 ± 21	180 ± 31	180 ± 31	134 ± 21	180 ± 31	220 ± 31	344 ± 52	586 ± 34
11	93 ± 13	148 ± 15	148 ± 15	93 ± 13	148 ± 15	216 ± 28	362 ± 30	384 ± 54

TABELA 4.4.

VALORES DE  $K_d$  ( ml/g ) PARA O CÉSIO

TABELA 4.5.

VALORES DE  $K_d$  (  $\text{ml/g}$  ) PARA O ESTRÔNCIO

pH	10 <sup>-3</sup> M		10 <sup>-4</sup> M		10 <sup>-5</sup> M	
	5,0 ± 0,2	5,0 ± 0,3	5,0 ± 0,2	5,0 ± 0,3	5,0 ± 0,2	5,0 ± 0,3
3	1,1 ± 0,2	0,7 ± 0,3	3,7 ± 0,5	20 ± 1	10,3 ± 1,1	28 ± 2
5	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	8,5 ± 1,5	48 ± 4	72 ± 11	94 ± 11
7	2,4 ± 0,2	5,0 ± 0,2	14,2 ± 1,3	63 ± 9	114 ± 10	186 ± 30
9	2,0 ± 0,3	11,4 ± 1,1	26 ± 4	66 ± 8	105 ± 9	242 ± 36
11	2,5 ± 0,1	10,5 ± 1,2	18,8 ± 2,1	50 ± 3	122 ± 14	236 ± 34

TABELA 4.6

INFLUÊNCIA DE  $KNO_3$  e  $NaNO_3$  EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, DO CÉSIO E ESTRÔNCIO.

Concentração do Césio :  $3,0 \times 10^{-5} M$   
 Concentração do Estrôncio :  $1,1 \times 10^{-4} M$   
 pH observado : 5,5 a 6,0

Concentração $KNO_3$	$\mu M$	0,5 M	0,1 M	0,01 M	0,001 M
Sr	Kd não observado	$0,9 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,0$
Cs	Kd não observado	$1,5 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,4$	$11,0 \pm 0,8$

Concentração $NaNO_3$	$\mu M$	0,5 M	0,1 M	0,01 M	0,001 M
Sr	$0,3 \pm 0,2$ valor incerto	$1,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,4$	$7,4 \pm 1,2$	$12,3 \pm 1,2$
Cs	Kd não observado	$0,9 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,4$	$9,7 \pm 1,6$	$14,8 \pm 1,6$

#### 4.4. CURVAS DE QUEBRA ( OU CURVAS DE BREAKTHROUGH)

##### 4.4.1. CÉSIO

Na figura 4.1. está representada a curva de quebra para o césio-134, na concentração de  $5,0 \times 10^{-4}$  M e pH = 7.

- massa de solo utilizada foi de 30g, e o diâmetro da coluna de 3 cm.
- a contagem inicial da solução foi de  $(28.200 \pm 168)$  cpm/ml.

*por* Para esta curva, avaliou-se o volume de quebra (breakthrough) do césio-134, que para esta concentração foi de: 110 ml.

Na figura 4.2. está representada a curva de quebra obtida para uma concentração de  $3,0 \times 10^{-5}$  M e pH = 7. Observou-se que neste caso, o volume de quebra é de 1700 ml.

- a contagem inicial da solução foi de  $(7.120 \pm 84)$  cpm/ml.
- a massa de solo foi de 10g, numa coluna de 2 cm de diâmetro.

##### 4.4.2. ESTRÔNCIO

Analogamente ao césio, nas figuras 4.3 e 4.4, estão representadas as curvas de quebra do estrôncio, com as seguintes características:

Figura 4.3.

- concentração de  $5,0 \times 10^{-3}$  M e pH = 7
- 20g de solo numa coluna de 2cm de diâmetro
- O volume de quebra observado : 10 ml.
- contagem inicial da solução de :  $(468 \pm 22)$  cpm/ml.

Figura 4.4.

- concentração de  $5,0 \times 10^{-4}$  M e pH = 7
- Massa de solo de 30g e coluna de 3 cm de diâmetro.
- O volume de quebra observado: 280 ml.
- Contagem inicial da solução:  $(682 \pm 26)$  cpm/ml.

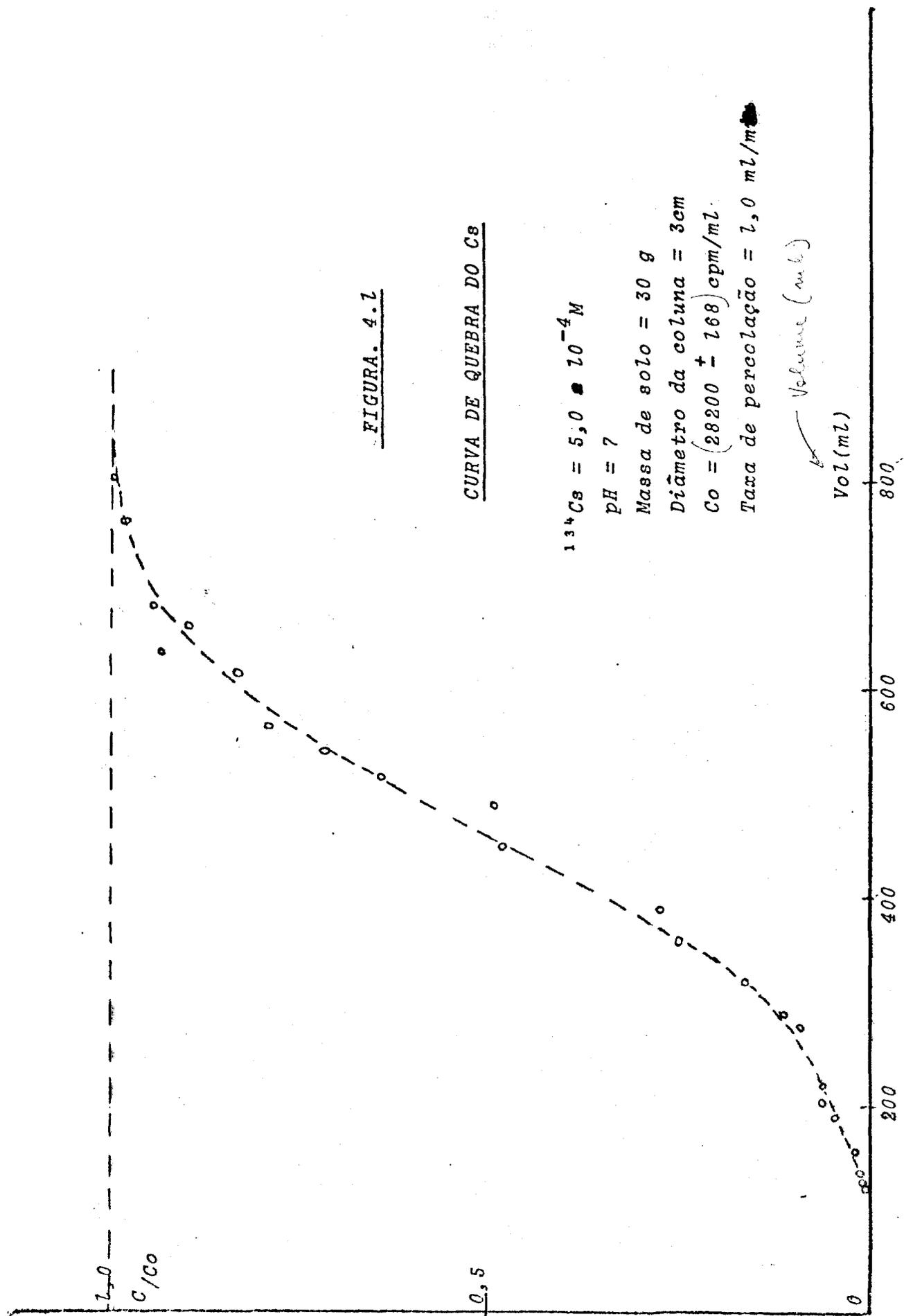


FIGURA. 4.1

CURVA DE QUEBRA DO Cs

$^{134}\text{Cs} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

pH = 7

Massa de solo = 30 g

Diâmetro da coluna = 3cm

$C_0 = (28200 \pm 168) \text{ cpm/ml}$

Taxa de percolação = 1,0 ml/min

Volume (ml)

Vol (ml)

FIGURA. 4.2

$^{134}\text{Cs} = 3,0 \times 10^{-5}\text{M}$

pH = 7

Diametro da coluna = 1,2cm

massa de solo = 10g

C<sub>o</sub> inicial (7120 ± 84) cpm/ml

Taxa de percolação = 1,0 ml/min

CURVA DE QUEBRA DO Cs

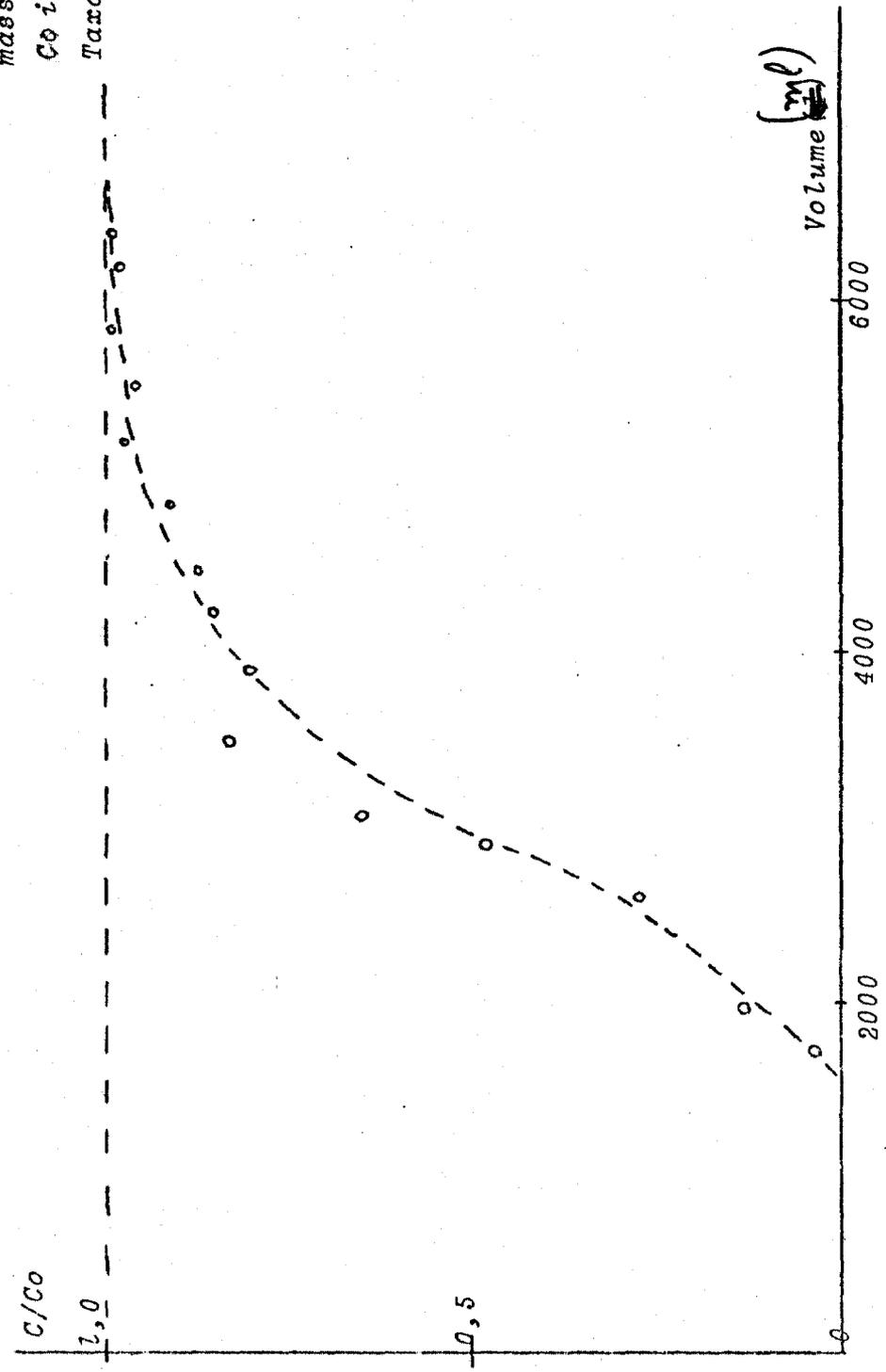


FIGURA. 4.8

CURVA DE QUEBRA DO Sr

$^{87}\text{Sr} = 5,0 \times 10^{-3} \text{M}$   
 pH = 7  
 Diâmetro de Coluna = 2 cm  
 Massa de solo = 20 g  
 $C_0 = (468 \pm 22) \text{cpm/mL}$   
 Taxa de percolação = 1,0 mL/min.

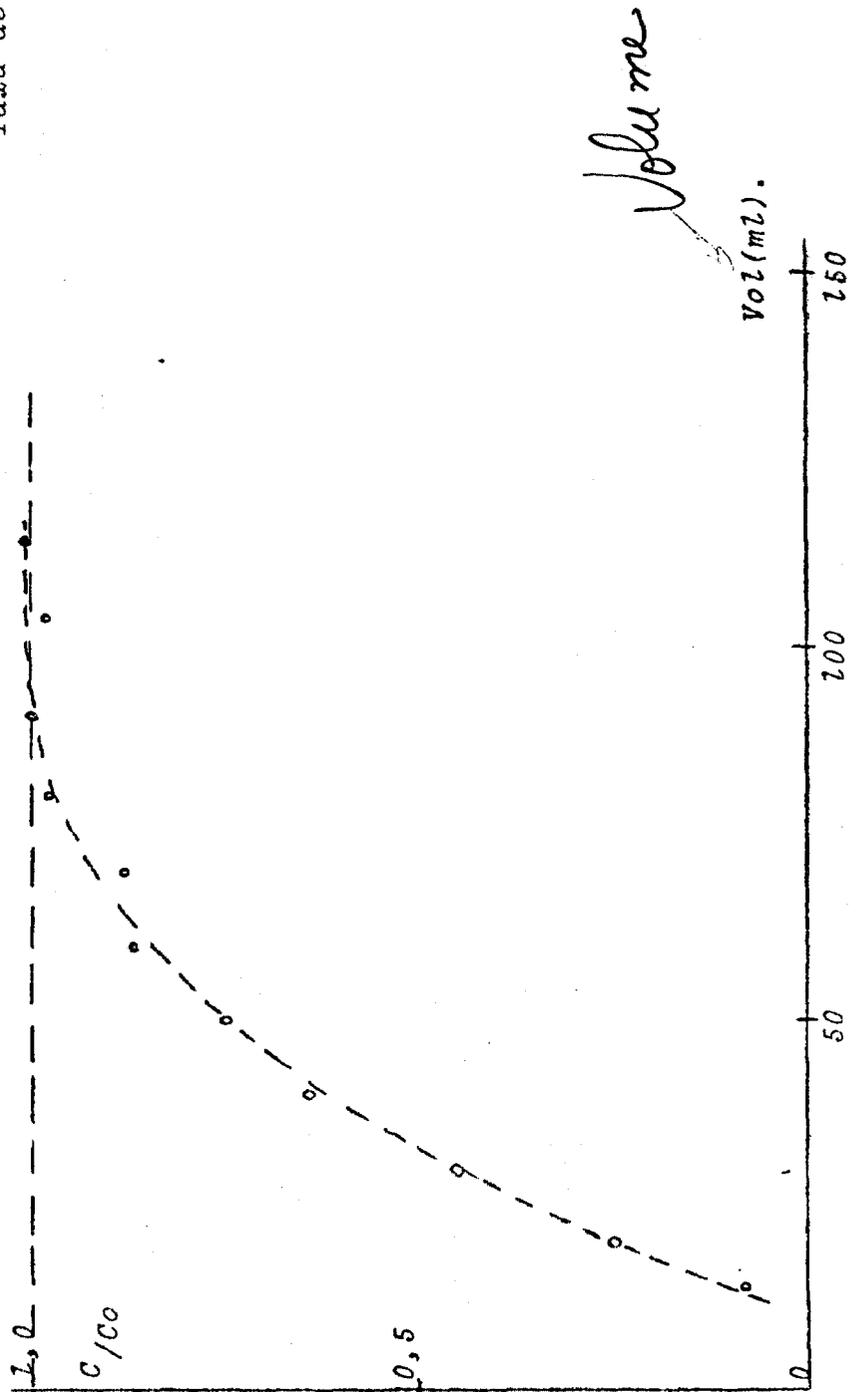


FIGURA. 4.4

CURVA DE QUEBRA DO Sr.

$^{87}Sr = 5,0 \times 10^{-4}$

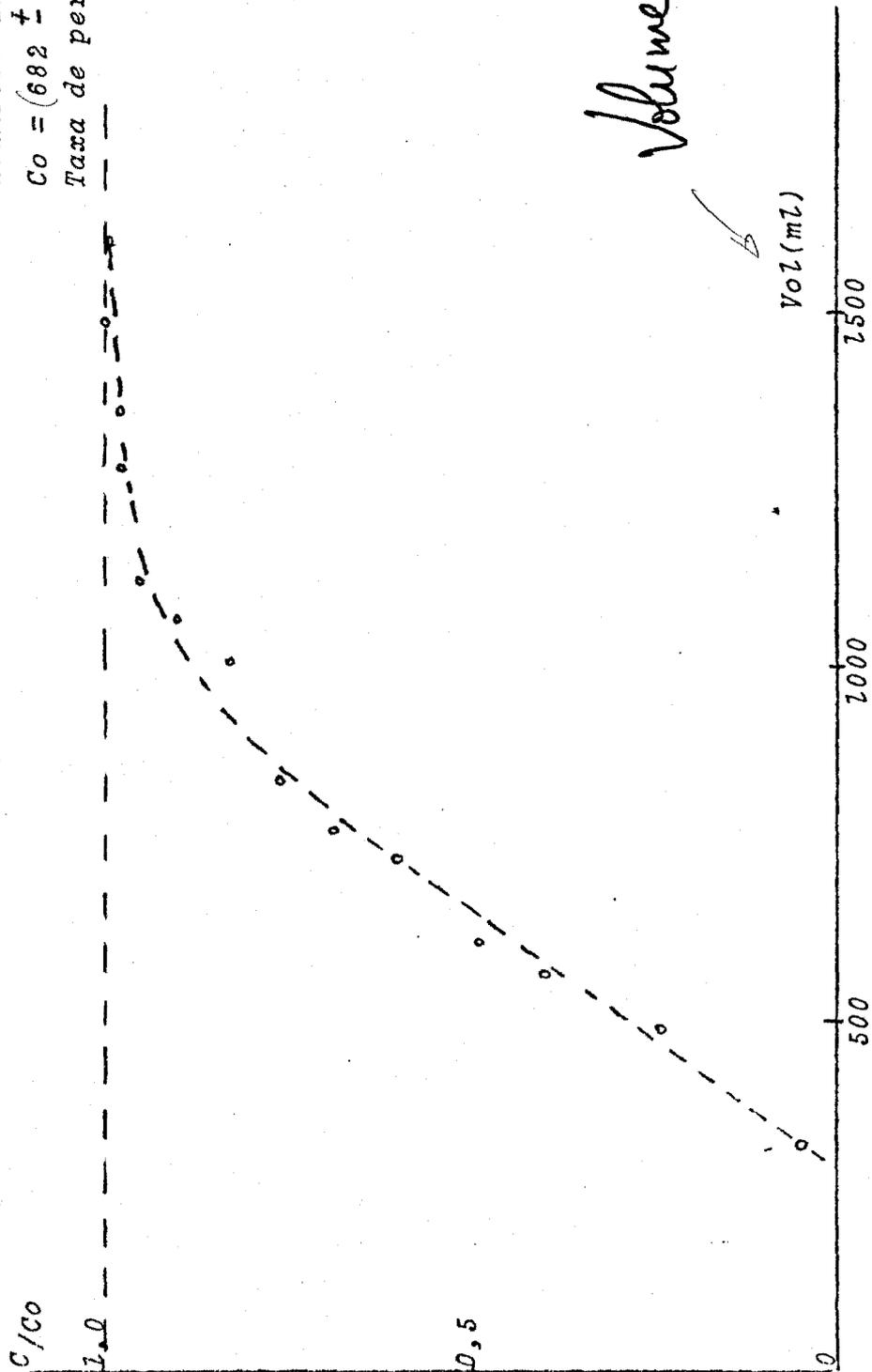
PH = 7

Massa de terra = 30 g

diâmetro da coluna = 3 cm

$C_0 = (682 \pm 26) \text{ cpm/ml}$ .

Taxa de percolação = 1,0 ml/m<sup>2</sup>.



Volume

Vol (ml)

1500

1000

500

0

1,0

0,5

0

#### 4.5. CAPACIDADE TOTAL DO SOLO

##### 4.5.1. CÉSIO

As capacidades de retenção determinadas pelo método de eluição estão colocadas na tabela 4.7.

O valor médio resultou em :  $\bar{M} : (1,04 \pm 0,19) \frac{\text{meq}}{100\text{g}}$

TABELA 4.7.

CAPACIDADE DE TROCA PARA O Cs.

Nº	C. (meq/100g ).
1	1,01
2	1,17
3	0,77
4	1,28
5	0,96

##### 4.5.2. ESTRÔNCIO

Os valores obtidos para a capacidade de retenção do estrôncio em 5 determinações estão colocados na Tabela 4.8. O

valor médio foi de :  $\bar{M} = (1,66 \pm 0,29) \frac{\text{meq}}{100\text{g}}$

TABELA 4.8.CAPACIDADE DE TROCA PARA O Sr.

Nº	C. ( meq/100g )
1	1,48
2	1,58
3	1,91
4	2,03
5	1,32

## CAPÍTULO 5

### 5. AVALIAÇÕES RELACIONADAS COM A ELIMINAÇÃO DE PRODUTOS DE FISSÃO NO SOLO

Neste capítulo pretende-se avaliar qual seria a quantidade de césio-137 e estrôncio-90 que, eliminada no solo, alcançaria o lençol freático e a partir desse chegaria ao grupo crítico da população. Para tanto será efetuada uma avaliação da concentração dos radionuclídeos citados que forneceria a este grupo crítico uma dose igual ao limite de dose, levando em conta o fator de decaimento produzido pelo tempo de migração destes radionuclídeos no solo.

Primeiramente foi determinada a velocidade do lençol freático, para em seguida calcular a velocidade de migração dos radionuclídeos, por meio da relação existente entre ambas.

*Estimativa*

#### 5.1. DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DO LENÇOL FREÁTICO

Como foi visto no item 2.2.2., a velocidade com que as águas subterrâneas se movimentam pode ser expressa, com uma boa aproximação pela lei de Darcy:

$$V_A = K \frac{dh}{dL}$$

onde:  $\frac{dh}{dL}$  = gradiente hidráulico

K = coeficiente de permeabilidade

Como gradiente hidráulico foi adotado o valor superior obtido pelo I.P.T. <sup>(16)</sup> para o lençol da região Noroeste do campus da Cidade Universitária que foi  $3,0 \times 10^{-2}$ . Sendo o valor do coeficiente de permeabilidade de 0,170 m/d, da tabela 4.3, a velocidade do lençol freático calculado foi de:

$$V_A = 5,1 \times 10^{-3} \text{ m/d.}$$

*Estimativa*

## 5.2. DETERMINAÇÃO DAS VELOCIDADES DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS

Supondo que a frente de íons atinja o lençol freático, a velocidade de migração dos íons ( $V_R$ ) será, de acordo com a equação de Inoue e Kaufman <sup>(14)</sup>:

$$\frac{V_A}{V_R} = 1 + \frac{1 - f}{f} \rho K_d$$

onde:  $V_A$  :  $5,1 \times 10^{-3}$  m/d.

f : porosidade, 0,35 (tabela 4.2)

$\rho$  : densidade,  $1,50 \text{ g/cm}^3$  (tabela 4.1.)

E utilizando o valor de  $K_d$ , no caso de césio, obtido para uma concentração de  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $\text{pH} = 5$ , igual a 61 ml/g (tabela 4.4.), obtém-se a velocidade de migração do césio.

$$V_{Cs} = \frac{V_A}{156} \quad \text{ou} \quad V_{Cs} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ m/d.}$$

Para o estrôncio, da tabela 4.5 obtém-se o valor do  $K_d$ , para uma mesma concentração e pH utilizados no exemplo do césio, igual a 94 ml/g. O Valor de  $V_{Sr}$  resulta:

$$V_{Sr} = \frac{V_A}{258} \quad \text{ou} \quad V_{Sr} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ m/d.}$$

5.3. QUANTIDADE DE <sup>137</sup>Cs e <sup>90</sup>Sr QUE PROPORCIONA O LIMITE DE DOSE AO GRUPO CRÍTICO

Nesta avaliação será considerado como grupo crítico aquele que se encontra a 250 metros do ponto de eliminação, e bebe 2,2 litros/dia de água (27) provinda do lençol freático.

Como já visto no item 1.4.1., a via crítica no caso de eliminação de radiatividade no solo é a ingestão de água ou de alimentos que absorvem esta água.

Assim, o limite de dose no grupo crítico não será superado se se cumprir (58):

$$L.I. \left[ \frac{\mu Ci}{a} \right] \geq 2,2 \frac{1}{d} \times 365 \frac{d}{a} \times C_L \frac{\mu Ci}{l}$$

onde: L.I : limite de incorporação

C<sub>L</sub> : é a concentração máxima na água

$$C_L = \frac{L.I.}{2,2 \times 365} \left[ \frac{\mu Ci}{l} \right]$$

(7)

Sendo o limite de incorporação por ingestão para o cézio-137 igual a 12 μCi/a, a concentração limite será:

$$C_L = 1,5 \times 10^{-2} \mu Ci/l$$

Analogamente para o estrôncio-90, o limite de incorporação por ingestão é 3,2 x 10<sup>-1</sup> μCi/a, o que resulta uma concentração de:

$$C_L = 4,0 \times 10^{-4} \mu Ci/l$$

Para o cálculo da atividade dos radionuclídeos que poderão ser lançada no solo, supôs-se que a taxa de eliminação é de 30 m<sup>3</sup> /mes e que não há diluição no lençol freático, de modo

que ao atingir o local de interesse (grupo crítico) esta vazão se conserva.

Levando em conta só o decaimento radiativo, resulta:

$$F = \frac{D}{V_R \cdot T_{1/2}}$$

onde: F : fator de decaimento

D : percurso dos radionuclídeos até atingir o grupo crítico = 250 metros.

$T_{1/2}$  : meia-vida dos radioisótopos que para o  $^{137}\text{Cs}$  é de 30 anos e  $^{90}\text{Sr}$  de 28 anos.

$V_R$  : velocidade da frente de fons, do  $^{137}\text{Cs}$  de  $3,2 \times 10^{-5}$  m/d e do  $^{90}\text{Sr}$  de  $2,0 \times 10^{-5}$  m/d.

Assim, o valor de F resultante é de 750 para o  $^{137}\text{Cs}$  e 1.223 para o  $^{90}\text{Sr}$ .

A concentração dos resíduos no momento da eliminação ( $C_L$ ) para que não seja superado o valor de  $C_L$  a 250 metros, não deveria ultrapassar de:

$C_{oL} = \frac{C_L}{e^{-0,693 F}}$ , e a atividade anual que, se descarregada no solo, cumpre a relação anterior será:

$$A = \frac{C_L \cdot 30 \frac{\text{m}^3}{\text{mes}} \cdot 12 \frac{\text{mes}}{\text{ano}}}{e^{-0,693 F}}$$

Os valores de A resultantes são de:  $1,4 \times 10^{364}$  para o  $^{90}\text{Sr}$  e  $3,8 \times 10^{223}$  para o  $^{137}\text{Cs}$ .

## CAPÍTULO 6

### 6. DISCUSSÃO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES

#### 6.1. MINERAIS DO SOLO

Os resultados obtidos da análise por difração de raios-X indicam que o solo da região do Instituto de Energia Atômica é constituído principalmente de argilas caulínicas e em menores porções de illita. Estes tipos de argila, como foi visto no Capítulo 2, não apresentam substituições isomórficas internas em sua estrutura, razão pela qual deve se esperar baixos valores para as capacidades de troca. Porém, dada a semelhança em sua composição com as argilas da região de Savannah River <sup>(37)</sup> onde a eliminação de resíduos líquidos em quantidades significativas no solo é prática rotineira, pode-se predizer desta primeira análise que apesar de não reunir condições ótimas, a capacidade de troca seria suficiente para resolver as necessidades do I.E.A, do ponto de vista de gestão de resíduos.

#### 6.2. PARÂMETROS DO SOLO

##### a) - pH

Apesar da capacidade de retenção aumentar com o pH, as características ligeiramente ácidas do solo desta região, apresentam um ponto favorável em termos de eliminação de líquidos

no que diz respeito a percolação das soluções no terreno, considerando a interferência de uma eventual impermeabilização, pela formação de precipitados gelatinosos ou por outro processo que possa ocorrer em meio básico.

b) - densidade e porosidade

O valor da densidade obtida neste trabalho, de 1,5 g/cm<sup>3</sup> é menor comparado aos valores observados para o solo da cidade de São Paulo (1,8 a 2,1 g/cm<sup>3</sup>). O mesmo acontece com a porosidade que se determinou como sendo 0,35, enquanto que a média para um solo exclusivamente argiloso apresenta valores entre 0,45 - 0,50. Estas diferenças são justificáveis em virtude da dificuldade em reproduzir no laboratório as condições originais de compactação e distribuição de grãos apresentadas em campo. Além disso a densidade depende da profundidade do solo.

c) - coeficiente de permeabilidade

As mesmas dificuldades encontradas para reproduzir em laboratório as condições reais do solo, influem também na determinação do coeficiente de permeabilidade. Variações de densidade, porosidade, grau de compactação, orientação das partículas do solo fazem com que os valores encontrados em colunas sejam maiores que os reais<sup>(52)</sup>, ou como em muitos casos, totalmente discrepantes. Apesar destas dificuldades, o valor encontrado de  $1,7 \times 10^{-1}$  m/d<sup>d</sup> é satisfatório quando comparado aos valores de permeabilidade apresentados por Villalá e Mattos<sup>(60)</sup>, para os solos do Estado de São Paulo, de  $8,4 \times 10^{-1}$  a  $10^{-2}$  m/d<sup>d</sup>.

### 6.3. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ( Kd )

Confirmando o citado no ítem 2.1.6, os resultados obtidos mostram que o Kd aumenta com o pH e com a diminuição da concentração da solução, sendo que o estrôncio se apresenta mais sensível a estas variações do que o césio.

Para as concentrações muito baixas ( $\sim 10^{-5}$  M) os valores de Kd para o estrôncio são maiores que para o césio, observando-se o caso inverso para concentrações maiores ( $\sim 10^{-3}$  M), como pode ser constatado pelas figuras 6.1. e 6.2.

Das figuras 6.3 e 6.4 pode se concluir que o pH ótimo para a retenção situa-se entre 7 e 9 para o césio e entre 7 e 11 para o estrôncio. Porém, a fim de evitar algum processo de insolubilização no ponto de descarga no solo, é aconselhável as condições de pH dos resíduos ligeiramente ácidos.

Entre os íons estudados, que se encontram em competição na solução resíduo, o potássio ( $K^+$ ) é o que influe em maior grau sobre a retenção de estrôncio e césio. De um modo geral pode-se afirmar que a retenção do estrôncio é menor do que a do césio, na presença de  $Na^+$  e  $K^+$ , quando a quantidade de Cs ou de Sr em relação aos interferentes são da ordem de 1:100. Em concentrações de  $NaNO_3$  e  $KNO_3$  maiores que 0,5M a retenção é praticamente nula. (ver figura 6.5).

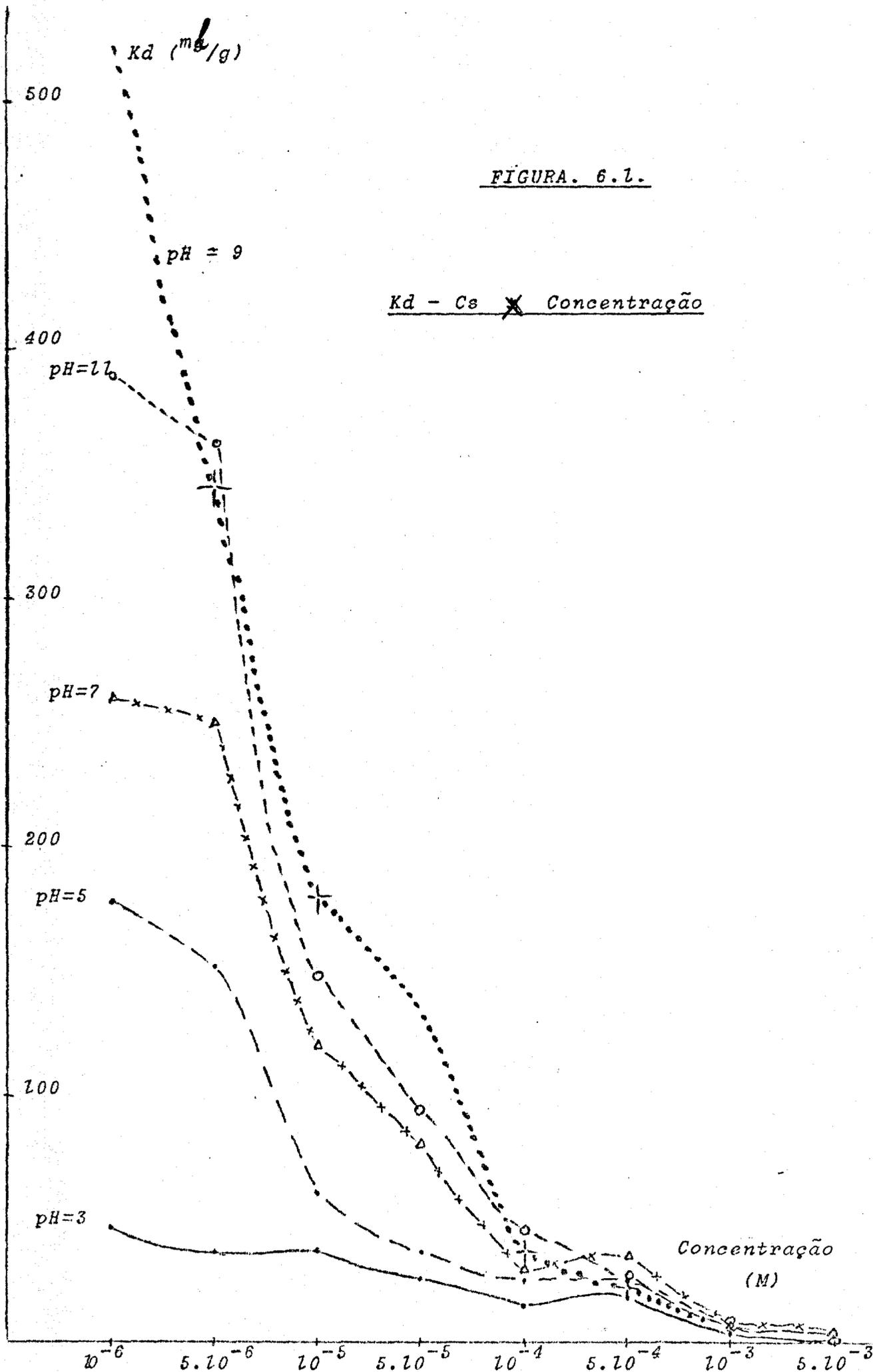


FIGURA 6.2

Kd-Sr x CONCENTRAÇÃO

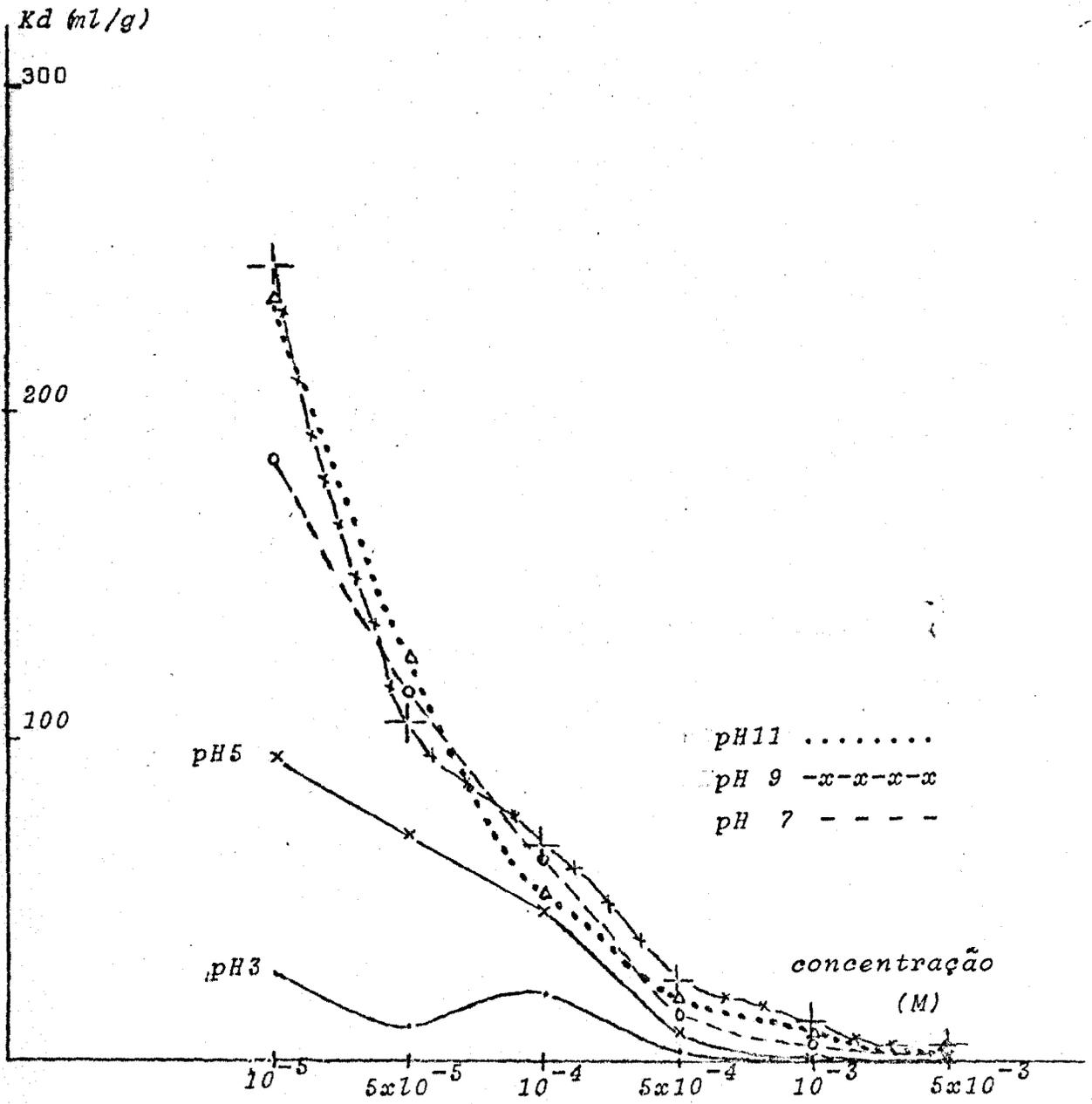
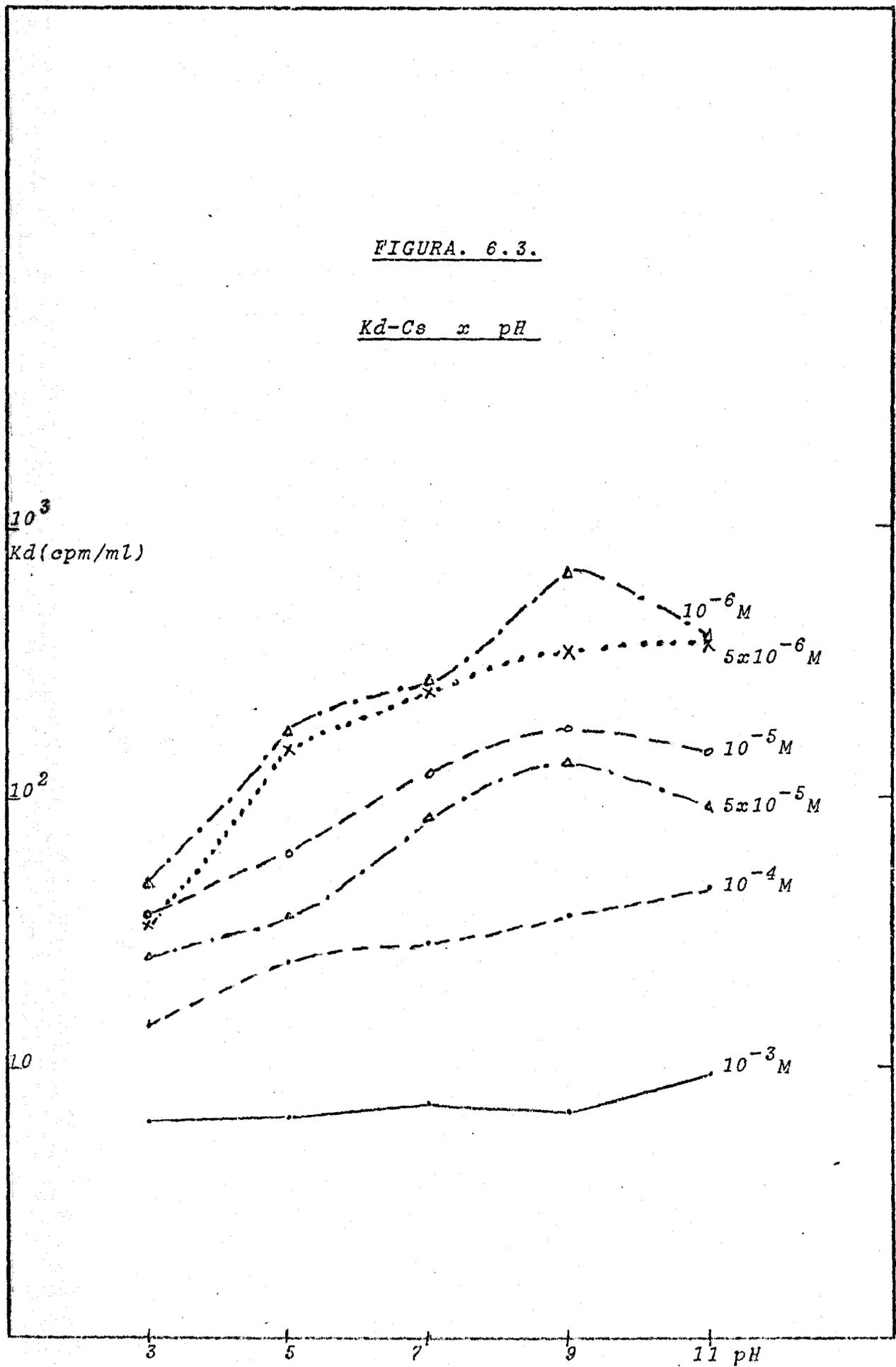


FIGURA. 6.3.

 $Kd-Cs \times pH$ 

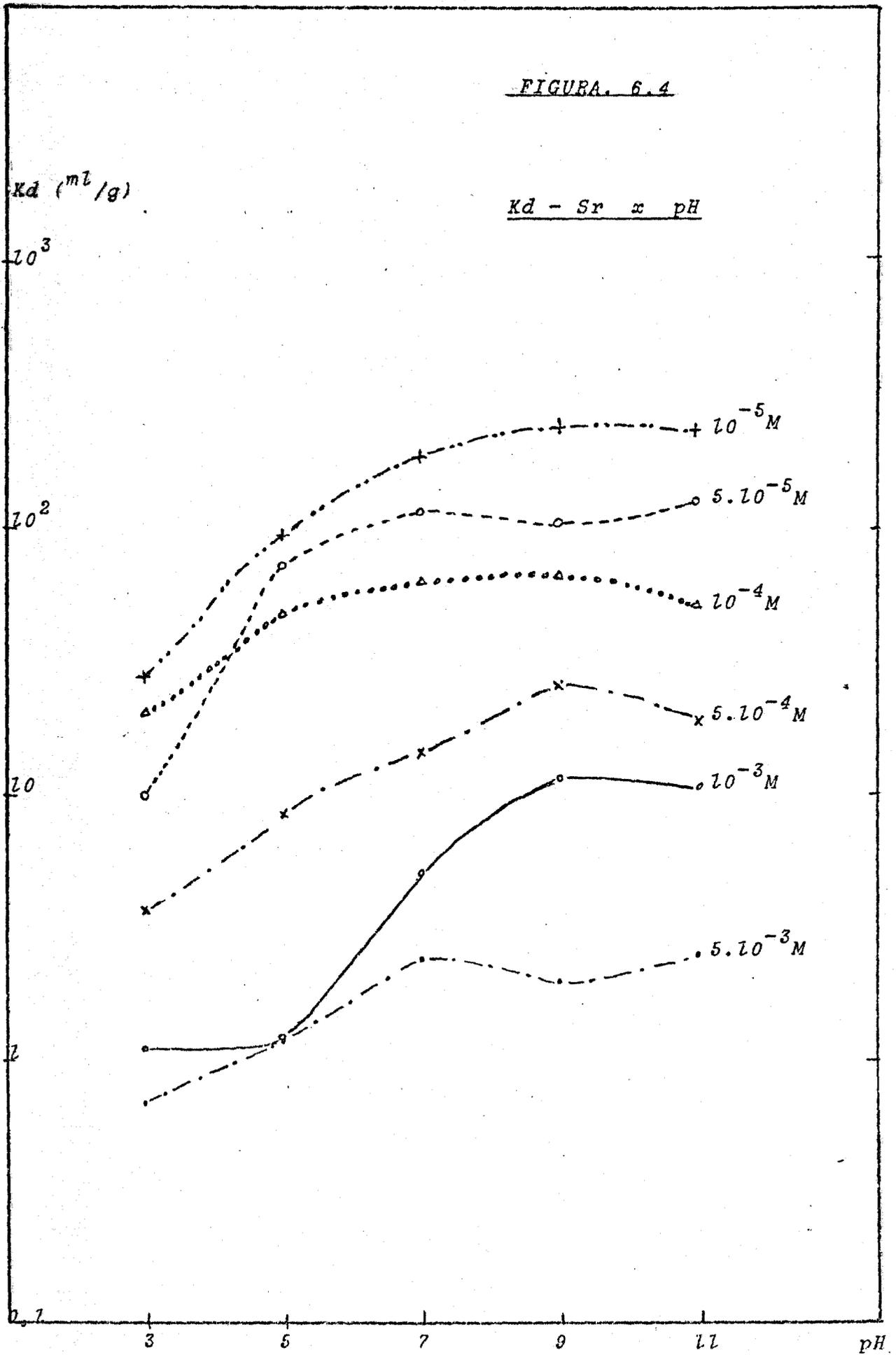
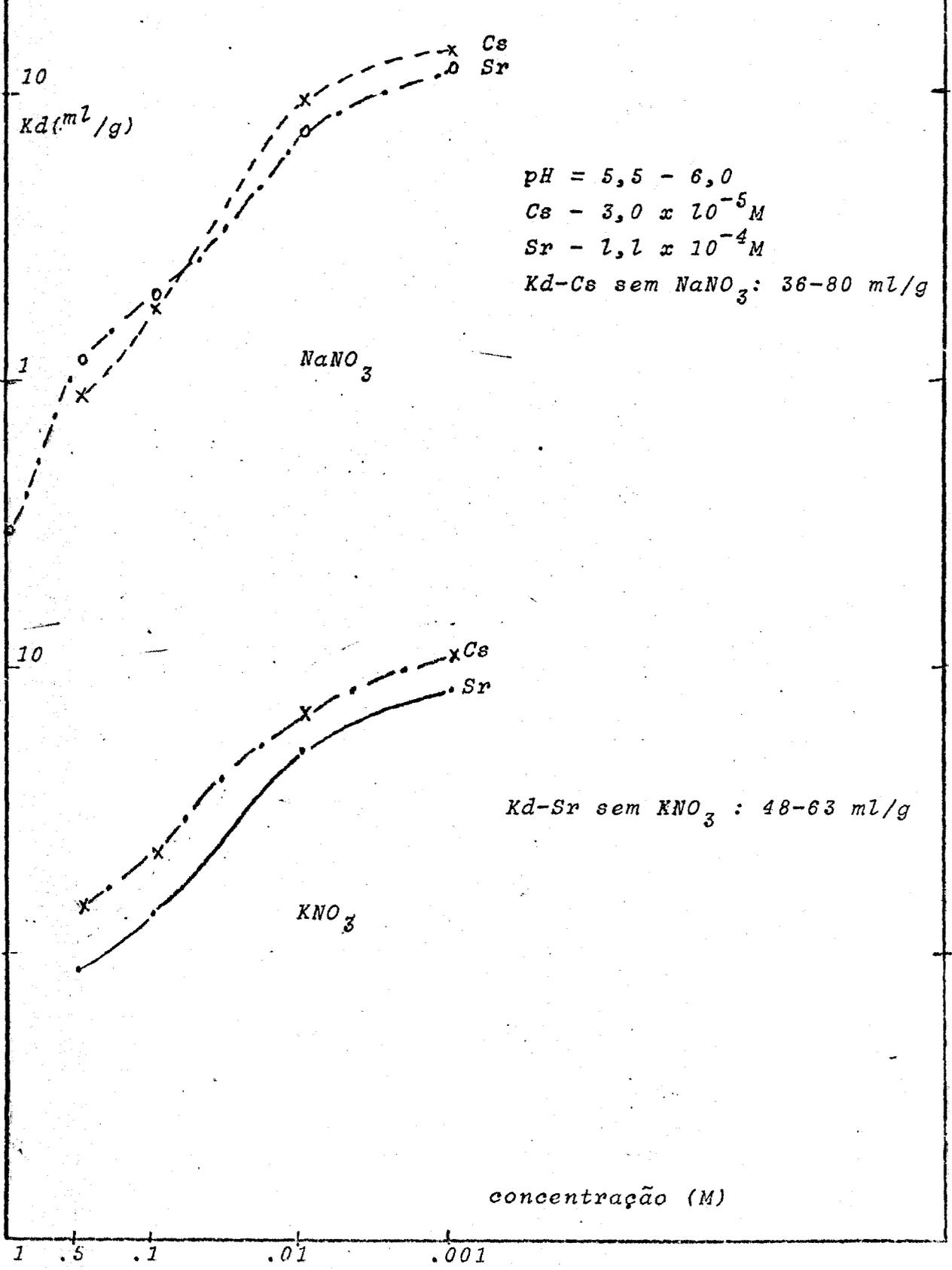


FIGURA. 6.5

INFLUÊNCIA DE  $\text{NaNO}_3$  E  $\text{KNO}_3$  NAS SOLUÇÕES DE Sr E Cs



#### 6.4. CURVAS DE QUEBRA E CAPACIDADE DE RETENÇÃO

As análises das curvas de quebra indicam que para uma mesma concentração e mesmas condições de trabalho, isto é, diâmetro de coluna, massa de solo e taxa de percolação iguais, o volume de quebra é maior para o estrôncio.

Com relação as capacidades de retenção do solo, verifica-se valores maiores para o estrôncio, em termos de ~~de~~ de equivalentes-gama.

#### 6.5. VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

A velocidade do lençol de  $5,1 \times 10^{-3}$  m/d pode ser considerada *conservadora* desde que foi *estimada* ~~calculada~~ a partir do valor de permeabilidade obtida em laboratório.

#### 6.6. VELOCIDADE DE MIGRAÇÃO DOS ÍONS

As velocidades de migração do césio e do estrôncio, ~~calculadas~~ *estimadas* ~~calculadas~~ a partir dos valores de Kd e dos parâmetros do solo determinados experimentalmente, resultaram da ordem  $10^{-5}$  m/d <sup>est</sup>, o que significa que estes radionuclídeos migram a uma velocidade extremamente baixa. Este valor é da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados por diversos pesquisadores (15,37,61), mesmo considerando as diferentes características de solos. Isto vem a confirmar o fato observado experimentalmente pelos canadenses, de que a maior parte dos 10.000 Ci contendo entre outros césio-137 e

estrôncio-90 descarregados no solo, em consequência de um acidente, ficaram retidas nas primeiras camadas do solo, e que sua migração é extremamente lenta (33).

#### 6.7. QUANTIDADE DE PRODUTOS DE FISSÃO QUE PROPORCIONA O LIMITE DE DOSE

Considerar que os resíduos eliminados no solo não sofrem diluição nenhuma no lençol freático e que toda a água consumida pelo grupo crítico provém do volume descarregado, é uma hipótese muito ~~conservativa~~ <sup>conservadora</sup>. A atividade que ~~poderia~~ <sup>poderá</sup> ser eliminada nestas condições sem que o grupo crítico supere os limites de dose atinge valores quase infinitos. Pode-se concluir então, que a eliminação no solo das quantidades de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{90}\text{Sr}$  nos resíduos que ~~serão produzidos~~ <sup>poderão ser</sup> pelo Instituto de Energia Atômica ~~em futuro próximo~~ <sup>no</sup>, previstas por Bahr (3) em 200 Ci/ano, não apresentará nenhum risco para a população.

#### 6.8. CONCLUSÕES RELATIVAS A DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS NO SOLO

Em virtude das baixas velocidades do lençol freático e da migração dos íons, ~~pode-se~~ <sup>pode se</sup> concluir que o solo possui ~~capacidade~~ <sup>uma</sup> ~~grande capacidade de~~ <sup>grande capacidade de</sup> receber resíduos contendo radioisótopos de meia-vida curta e média.

Para o caso de produtos de fissão, se bem que do ponto de vista de contaminação da água ~~poderia-se~~ <sup>se</sup> eliminar quantidades ~~como infinitas~~ <sup>elevadas</sup>, as descargas ficam limitadas pela capacidade de

dissipação de calor do próprio lençol. Levando em consideração as condições desfavoráveis para transmissão de calor e a energia auto-absorvida no lençol, a concentração limite sem riscos de aquecimento é da ordem de  $10^4$  Ci/m<sup>3</sup> (22). A máxima atividade anual que poderá ser eliminada segundo as hipóteses estabelecidas no item 5.3, resulta agora em:

$$10^4 \frac{\text{Ci}}{\text{mes}} \cdot 30 \frac{\text{m}^3}{\text{mes}} \cdot 12 \frac{\text{meses}}{\text{ano}} = 3,6 \times 10^6 \text{ Ci/ano, e}$$

este valor supera em  $10^4$  vezes a atividade máxima prevista nos resíduos do I.E.A.

Além disso, considerando o maior acidente possível para o reator IEA-R1, pode-se assegurar que a liberação no solo de toda a água da piscina não acarretaria riscos apreciáveis para a população, pois o caroço após um ano de operação a 5MW de potência possui uma atividade gama da ordem de  $10^6$  Ci.

Do exposto nos parágrafos anteriores pode-se concluir também que, sob o ponto de vista de proteção radiológica e de contaminação das águas subterrâneas, a disposição no solo de resíduos sólidos produzidos pelo Instituto de Energia Atômica oferece a máxima segurança.

Finalmente, considerando que mais de 99,9% da atividade produzida no Ciclo do Combustível provém das plantas de reprocessamento, deve-se destacar a importância do solo nos estudos de localização da instalação. Uma boa seleção pode facilitar sobremaneira a gestão de resíduos radiativos e ao mesmo tempo, diminuir os riscos potenciais em casos acidentais.

## CAPÍTULO 7

### 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 1)- Determinação dos parâmetros hidrodinâmicos "in situ", tais como: permeabilidade, gradiente hidráulico, transmissibilidade, velocidade e direção do fluxo da água subterrânea e efetuar uma correlação entre estes e aqueles obtidos em laboratório.
- 2)- Efetuar um estudo detalhado do perfil do solo com relação a sua estrutura em argila, areia ou cascalhos.
- 3)- Efetuar um estudo análogo a este para o Rutênio-106 e Cério-144.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Operações de troca-iônica. Instituto de Energia Atômica, São Paulo, Brasil. (Apostila).
2. BAETSLE, L. Physico-chimie de la migration de cations dans le sol. In: Colloque international sur la retention et la migration des ions radioactifs dans les sols. Saclay 16 - 18 octobre, 1962. Paris, P.U.F., (1963)
3. BAHR, W. Radioactive waste management: report to the government of Brazil. International Atomic Energy Agency, Vienna, dec. D75 (IEA - TA- report - 1088).  
IAEA-TA-
4. BEARD, S. J. & GODFREY, W. L. Waste disposal into the ground at Hanford. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Disposal of a radioactive wastes into the ground. Proceedings of a symposium, held at Vienna 29 may- 2 june, jointly organized by I.A.E.A. and E.N.E.A. 1967.
5. BOVARD, P. & GRAUBY, A. Etude de la migration des radioéléments dans les sols en place. In: Colloque international sur la retention et la migration des ions radioactifs-dans les sols. Saclay 16-18 oct. 1962. Paris, P.U.F., 1963.
6. BURN, R.H. Waste Management - past, present and future. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Management of low - and intermediate-level radioactive wastes. Proceedings of

- a symposium on developments in the... held at Aux - en -  
Provence, 7-11 sept. 1970. Vienna, I.A.E.A. ,1970.
7. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Normas básicas de  
proteção radiológica. Rio de Janeiro, setembro 1973.  
(Resolução CNEN 6/73).
8. DEJONGHE, P.; BAETSLE, L.; MAES, W.; STANER, P. Etat d'avance-  
ment du programme d'études sur le mouvement de radioélé-  
ments dans le sol au C.E.N. a Mol. In: Colloque interna-  
tional sur la retention et la migration des ions radio-  
actifs dans les sols. Saclay 16-18 Oct. 1962. Paris, P.U.F.  
1963.
9. GAILLEDREAU, G. Reactions physico-chimiques lors du mouve-  
ment souterrain des radioisotopes. In: Colloque interna-  
tional sur la retention et la migration des ions radioac-  
tifs dans les sols. Saclay 16-18 oct. 1962. Paris, P.U.F. 1963
10. GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. Solutions, minerals and equi-  
librium. Harper & Row, New York, U.S.A., 1965.
11. GLUECKAUF, E. Atomic energy waste : its nature, use and  
disposal. London, Butterworths, 1961.
12. GONZALES, A.J. Conceptos básicos de la gestión de residuos  
radioactivos. Argentina, Comisión Nacional de Energía  
Atómica, 1974 (CNEA-15).
13. HAJEK, B.F. & AMES, L.L. Strontium and cesium equilibrium  
distribution coefficients : batch and column determinations

Battelle, Richland, U.S.A., 1965 (BNWL-481-3).

14. INOUE, Y. & KAUFMAN, W.J. *Studies of injection disposal.*  
In: Proceedings of a second ground disposal of radioactive wastes conference, held at Atomic Energy Of Canada, Ltda, Chalk River, Canada. U.S. Atomic Energy Commission (TID-7628).
  
15. INOUE, Y. *Prediction of radionuclide migration in ground water at the Japan Atomic Energy Research Center.* In: Disposal of radioactive wastes into the ground. Proceedings of a symposium held at Vienna 29 may-2 june, jointly organized by I.A.E.A. and E.N.E.A. Vienna, 1967.
  
16. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS Levantamento do lençol freático do I.P.T.- Projeto LELEFRIPT. Relatório nº 8454, São Paulo, Brasil, 1975.
  
17. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Basic factors for the treatment and disposal of radioactive wastes. Vienna, 1967 ( Safety Series nº24).
  
18. \_\_\_\_\_ . Bitumization of radioactive wastes. Vienna 1968. ( Technical Reports Series nº 116).
  
19. \_\_\_\_\_ . Chemical treatment of radioactive wastes. Vienna, 1968. ( Technical Reports Series nº 89).
  
20. \_\_\_\_\_ . Management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle. Proceedings of a symposium held at Vienna 22-26 march 1976, jointly organized by the I.A.E.A.

and N.E.A. (OECD). Vienna, 1976.

21. \_\_\_\_\_ . Radioactive waste disposal into the ground. Vienna, 1965. ( Safety Series n°15).
22. \_\_\_\_\_ - Standardization of radioactive waste categories. Vienna, 1971. (Technical Reports Series n° 101).
23. \_\_\_\_\_ Bulletin. Coordinated research programmes on the management of radioactive wastes. 19 (2), 7-11, Vienna, 1977
24. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION . Alcaine earth metabolism in man. A report prepared by a task group of Committee 2 of the International Commission on Radiological Protection. Oxford, Pergamon, 1972.
25. \_\_\_\_\_ . Principles of environmental monitoring related to the handling of radioactive material. Pergamon Press, London, 1965 ( ICRP Publication 7).
26. \_\_\_\_\_ . Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Annals of the ICRP, 1(3) , jan 1977 ( ICRP Publication 26)
27. \_\_\_\_\_ . Report of Committee II on permissible dose for internal radiation : recommendations of the ICRP. Oxford, Pergamon, 1959 (ICRP Publication 2).
28. JACOB, D.G. Sorption of Cs by Conasauga shale. Health Physics, 8 : 157-163 (1960).

29. JUO, A.S.R. & BARBER, S.A. *The retention of strontium by soils as influenced by pH, organic matter and saturation cations.* Soil Science, 109, (3), 143-148, march 1970.
30. KLECHKOVSKII, Y.M. On the behavior of radioactive fission products in soils, their absorption by plants and their accumulation in crops. (AEC-tr-2867), 1958.
31. LACY, W.J. *Soil chemistry of radionuclides.* Health Physics, 4: 228-232 (1961).
32. LENNERMANN, W.L. *Radioactive waste management.* I.A.E.A. Bulletin, 18 (5/6) : 40-47, 1976.
33. MERRIT, W.F. & MAWSON, C.A. Retention of radionuclides deposited in the Chalk River Nuclear Laboratories Waste Management Areas. Chalk River, Ontario, Canada, sept. 1973 (AECL-4510).
34. NOTES D'INFORMATION. *Comissariat a l'Energie Atomique*, 1 jan., 1978.
35. ORCUTT, R.G. Underground movement of radioactive wastes. Sanitary Engineering Laboratory, Berkeley, U.S.A. (TID-7517).
36. PIRS, M. *Sorption-desorption of radioactive caesium, strontium and cerium on earths components.* In: Population dose evaluation and standards for man and his environment IAEA-Sm-184/41. Vienna, 1974 (COF-740529).

37. PROUT, W.E. Adsorption of fission products by Savannah River Plant soil. D.P. 394, 1959.
38. RANÇON, D. Utilisation pratique du coefficient de distribution pour la mesure de la contamination radioactive des minéraux, des roches, du sol e des aux souterraines. Commissariat a l'Energie Atomique, Gif-sur-Ivette, France, 1973 (CEA-R-4274).
39. REICHARDT, K. Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera. Fundação Cargill, São Paulo, Brasil.
40. RENSBURG, H.A.J. & WESTHUIZEN, H.J. Movement of some nuclear fission and activation products in Duinefontein soil. Pelindaba, Pretoria, Republic of South Africa, Feb. 1973. (PEL 266).
41. ROSENBERG, J.P. Estudo de vermiculitas brasileiras. Universidade de São Paulo, S. Paulo, Brasil, 1972 (Tese de Doutorado).
42. ROUTSON, R.G. & SERNE, R.J. One dimensional model of the movement of the trace radioactive solute through soil columns: the PERCOL model. Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, U.S.A., 1972 (BNWL-1718).
43. RUNDO, J. & TAYLOR, B.T. The assessment of radioactive Cs in man. In: Assessment of radioactivity in man. Proceedings of the symposium on the assessment of the radioactive body burdens in man, held by I.A.E.A, at Heidelberg 11-16 may 1964. Vienna, 1964 (Vol. II).

44. SAAS, A. & GRAUBY, A. *Fixation et migration dans les sols des principaux produits de fission et d'activation. Bull. Inf. Sci. Tech, Paris. 151 : 55-63, 1970.*
45. SALMON, J.E. & HALE, D.K. *Ion-exchange : a laboratory manual* John Wiley, New York, U.S.A., 1959.
46. SAMUELSON, O. *Ion-exchangers in analytical chemistry.* John Wiley, New York, U.S.A., 1956.
47. SANTOS, P.S. *Tecnologia de argilas.* Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, 1975. (Vol.1).
48. SCHULZS, R.K. *Soil chemistry of radionuclides. Hlth. Phys. 11 : 1317 1322, 1961.*
49. SOENLEIN, J.H. *Hanford waste disposal summary, 1971.* Battelle, Richland, nov.1972. (BNWL- 1701).
- ✓50. TAMURA, T. *Seletive ion-exchange reactions for cesium and strontium by soil minerals. In: Colloque international sur la retention et la migration des ions radioactifs dans les sols. Saclay 16-18 oct. 1962. Paris, P.U.F., 1963.*
- ✓51. TAMURA, T. *Structural implications in cesium sorption . Health Physics 2 : 391-398, 1960.*
52. TERZAGHI, K. *Soil mechanics in engineering practice.* John Wiley, New York, 1948.

53. TODD, K.D. Ground water hydrology John Wiley , New York U.S.A., 1959.
54. TOLMAN, C.F. Ground Water. McGraw-Hill, New York, 1937.
55. UNITED NATIONS. *Scientific Commitee on the efects of atomic radiations*, New York. Annex D : Nuclear Power Production /s.1/ 14 feb. 1977 (A/AC. 82/R343).
56. \_\_\_\_\_ . *Reactor Safety : an assessment of accident risks in U.S. commercial nuclear power plants. Appendix 6: Calculation of reactor accident consequences*. Washington D.C. oct.1975 (WASH-1400(App.6), NUREG-75/014).
57. UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH; EDUCATION AND WELFARE: Radiological Health Handbook. Rockville, Md,1970.(Bureau of Radiological Health and the Training Institute Environmental Control Adminidtration).
58. UNITED STATES REGULATORY COMMISSION. *Regulatory guide 1109: Calculation of annual doses to man from routine releases of reactors effluents for the purpose of evaluating compliance with 10 CRF Part 50, Appendix I*. Washington D.C. U.S.A., march 1976.
59. VEN TE CHOW. Handbook of applied hydrology. U.S.A. McGraw-Hill, 1964.
50. VILLELA, S. M. & MATTOS,A. Hidrologia Aplicada. McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, Brasil,1975.

61. YOUNG KU YOON . Sorption and migration studies of fission products (  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{137}\text{Cs}$  ) for ground waste disposal.  
Seoul, Korea, 1974 ( Report n<sup>o</sup> I.A.E.A.-R- 1165 -F).