

V

BR800977



**AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS RADIOATIVOS NO INSTITUTO DE ENERGIA
ATÔMICA. CRITÉRIOS PARA A ELIMINAÇÃO E ESTUDO
DE TÉCNICAS PARA SEU TRATAMENTO**

Roberto Sadao Sawakuchi

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 068
IEA - DT - 068**

AGÓSTO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS RADIOATIVOS NO INSTITUTO DE ENERGIA
ATÔMICA. CRITÉRIOS PARA A ELIMINAÇÃO E ESTUDO
DE TÉCNICAS PARA SEU TRATAMENTO**

Roberto Sadeo Sawakuchi

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" – Orientador Prof. Dr. Alcídio Abrão.
Apresentada e defendida em 14 de outubro de 1977,
à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

NOTA: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO I

I – DOS MÉTODOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS RADIOATIVOS	1
1.1 – Introdução	1
1.2 – Histórico e Considerações Gerais	2
1.2.1 – Tratamento de Efluentes Líquidos	2
1.2.2 – Tratamento de Resíduos Sólidos	3
1.2.3 – Tratamento de Resíduos Gasosos	4
1.2.4 – Resíduos Radioativos no IEA	4
1.3 – Método Químico	4
1.3.1 – Processo do Hidróxido de Cálcio-Carbonato de Sódio	5
1.3.2 – Precipitação por Fosfato	5
1.4 – Troca Iônica	6
1.4.1 – Limitações Gerais do Método de Troca Iônica	6
1.5 – Evaporação	7
1.5.1 – Fatores Limitantes	7
1.6 – Objetivos do Presente Trabalho	7

CAPÍTULO II

II – AVALIAÇÃO DO CRESCIMENTO DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS RADIOATIVOS NO IEA	8
II.1 – Levantamento da Quantidade de Efluentes Produzidos no Passado pela APMR	8
II.1.1 – Iôdo-131	8
II.1.2 – Fósforo-32	9
II.1.3 – Ouro-198	9
II.1.4 – Sódio-24 e Enxôfre	9
II.1.5 – Crômio-51	12
II.2 – Cálculo da Quantidade dos Radioisótopos de Telúrio Formados na Irradiação Neutrônica	12
II.3 – Cálculo das Atividades dos Radioisótopos de Telúrio Contidos nos Efluentes de ¹³¹ I Coletados Mensalmente	13
II.4 – Cálculo do Tempo de Decaiemento para os Demais Radioisótopos Produzidos pela APMR	17

II.5 – Levantamento dos Resíduos Radioativos Provenientes do Setor de Substâncias Marcadas	17
II.6 – Levantamento dos Resíduos Radioativos Provenientes do Centro de Engenharia Químicas	19
II.7 – Outros Resíduos Radioativos	20
II.7.1 – Resíduos Líquidos	20
II.7.2 – Resíduos Sólidos	21
II.7.3 – Resíduos Gasosos	22
II.8 – Estimativa da Produção de Resíduos Radioativos para os Anos Futuros	22
CAPÍTULO III	
III – PARTE EXPERIMENTAL	32
III.1 – Métodos e Equipamentos	32
III.2 – Método de Troca Iônica	33
III.2.1 – Retenção em Resina Aniônica Forte	33
III.2.2 – Retenção em Resina Catiônica Forte	33
III.3 – Método Químico	34
III.4 – Caracterização dos Resíduos Sólidos	35
CAPÍTULO IV	
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
IV.1 – Resultados do Método de Troca Iônica com a Resina Aniônica Forte	36
IV.2 – Resultados do Método de Troca Iônica com a Resina Catiônica Forte	37
IV.3 – Resultados Obtidos no Método Químico	38
IV.4 – Espectrometria Gama dos Resíduos Radioativos Sólidos	39
IV.4.1 – Espectrometria Gama do Precipitado de Telurato de Amônio	39
IV.4.2 – Espectrometria Gama das Tortas de Dissolução e Redissolução do DUS ..	40
CAPÍTULO V	
V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	44
V.1 – Resíduos Líquidos	44
V.2 – Resíduos Sólidos	44
V.3 – Sugestões para Trabalhos Posteriores	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS RADIOATIVOS NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA. CRITÉRIOS PARA A ELIMINAÇÃO E ESTUDO DE TÉCNICAS PARA SEU TRATAMENTO

Roberto Sadao Sawakuchi

RESUMO

Fez-se a avaliação das quantidades atuais e futuras de resíduos radioativos gerados nos diversos Centros e Áreas do Instituto de Energia Atômica.

Baseado nesta estimativa, analisaram-se os critérios para a eliminação e estudaram-se as técnicas viáveis para o tratamento de tais resíduos.

Dos resíduos líquidos, o mais crítico é aquele proveniente do processamento para produção do ¹³¹I para aplicação médica, devido à alta concentração de telúrio radioativo que o mesmo contém. Para o tratamento deste resíduo, estudaram-se as técnicas de troca iônica e precipitação.

Aplicaram-se dois tipos de resmas: aniônica forte e catiônica forte. Em ambas, a técnica de troca iônica mostrou-se ineficiente para a retenção de telúrio.

A outra técnica estudada foi a precipitação do telúrio radioativo na forma de telureto de amônio, que se mostrou bastante viável, pois alcançou remoções do telúrio acima de 99%.

Os demais resíduos radioativos podem ser eliminados pelo critério de armazenamento para decaimento e posterior liberação ao esgoto para o caso dos líquidos e enterramento para o caso dos sólidos.

CAPÍTULO I

DOS MÉTODOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS RADIOATIVOS

1.1 – Introdução

A reforma do reator nuclear de pesquisa IEAR-1 para aumentar sua potência de operação e o plano de expansão do Instituto Energia Atômica (IEA), exigem um estudo do problema tratamento de resíduos radioativos, uma vez que seguramente acarretarão um aumento nas quantidades destes resíduos.

O problema da dispersão de resíduos radioativos já foi estudado por Rodrigues em 1964⁽²⁶⁾ e 1965⁽²⁷⁾, mas naquela época foi dado mais ênfase à parte de engenharia sanitária.

De 1964 para cá o IEA expendeu-se bastante e pelo que se observa espera-se que esta expansão deva continuar nos próximos anos.

Aprovado para publicação em agosto/1977.

Em vista das recentes alterações nas instalações do reator IEAR-1 assim como o funcionamento, para breve, das novas instalações da Área de Processamento de Material Radioativo e Moléculas Marcadas, tornou-se necessário o estudo de procedimentos e técnicas adequadas para a eliminação dos resíduos radioativos. Para isso devem ser levados em conta o ritmo anual de crescimento da produção de resíduos e a produção atual e futura, considerando a elevação da potência de operação do reator IEAR-1 e a demanda cada vez maior de radioisótopos e moléculas marcadas.

Fez-se um minucioso levantamento nos arquivos de várias Áreas e Centros do IEA, para coletar dados que pudessem levar-nos a uma estimativa dos materiais radioativos produzidos ou adquiridos, dos quais pudesse resultar resíduos radioativos imediata ou posteriormente. Limitamo-nos unicamente às Áreas e Centros que realmente têm problema de resíduos, deixando de lado aquelas que o possuem em quantidades muito pequenas ou aquelas onde o trabalho desenvolvido não gera resíduos radioativos. Consideramos unicamente os resíduos produzidos de maneira rotineira e não aqueles originados em uma pesquisa de curta duração, pois com estes dados serão feitas as previsões para o futuro.

A principal dificuldade na avaliação quantitativa da atividade do resíduo reside na maneira indireta de determiná-la. Pelo exame dos mapas e livros de controle da produção, dos diferentes setores do IEA, foram obtidos dados relativos à produção anual de material radioativo assim como os rendimentos dos processamentos, com os quais pode-se avaliar então dentro da precisão que um método deste tipo permite, as quantidades de resíduos radioativos produzidos nos anos anteriores.

Com base nesta avaliação, que levou em consideração as quantidades e a natureza dos resíduos radioativos, estudou-se as técnicas e procedimentos viáveis para o seu tratamento.

1.2 – Histórico e Considerações Gerais

Os primeiros métodos de tratamento de resíduos radioativos surgiram durante a segunda guerra mundial, devido a demanda urgente de materiais ffsseis; então o custo para o tratamento e disposição dos resíduos era um fator secundário.

Com o desenvolvimento do programa de aplicações pacíficas de energia nuclear, tornou-se claro que o tratamento de tais resíduos como uma das várias fases do processamento de materiais radioativos, deve ser feito de maneira tão econômica e eficiente quanto possível e que o armazenamento por longo tempo só deve ser feito quando não houver outra alternativa.

Somente a partir de 1948 começaram a aparecer na literatura discussões sobre remoção de radioisótopos de águas residuais.

1.2.1 – Tratamento de Efluentes Líquidos

No primeiro relatório anual da United States Atomic Energy Commission (USAEC-1948), Kaufman et al⁽¹⁶⁾ discutiram a remoção de fosfato radioativo na forma de ortofosfato, da água de torneira em Cambridge, usando alúmen e sulfato férrico. Os efeitos da concentração de coagulante, alcalinidade e pH eram determinados por procedimentos de "jar testing". Nestes experimentos amostras de água eram contaminadas com fósforo radioativo e quantidades suplementares acima de 1 parte por milhão (ppm) de fósforo carregador, afim de simular as condições encontradas na natureza. Concluiu-se que a máxima eficiência de remoção que se poderia obter com a ajuda dos coagulantes estudados era de 98%. Para encontrar esta remoção era necessário uma alcalinidade adicional para permitir a hidrólise de alta taxa de alúmen requerida e precipitação do hidróxido de alumínio. Concluiu-se que a concentração inicial de fósforo não tinha efeito significativo na porcentagem de sua remoção, particularmente em águas de alta alcalinidade e alto conteúdo de sólidos. Acreditava-se que o pH tinha dois efeitos no processo de remoção: controlar o grau de insolubilidade do coagulante e a forma iônica de fosfato presente.

Entretanto, o último efeito é discutível. O autor foi cauteloso observando que estas conclusões são somente de aplicação geral limitada e não há razão para considerar que outros radioisótopos agiriam da mesma forma.

A primeira consideração fundamental sobre o problema de remoção de radioisótopos da água foi feita por Lauderdale⁽¹⁸⁾ num relatório de Oak Ridge National Laboratory (ORNL).

Os mecanismos pelos quais um coagulante remove pequenas quantidades de impurezas eram classificados como absorção superficial, coprecipitação e arraste ou absorção do radiocolóide produzido na matéria em suspensão. Lauderdale⁽¹⁸⁾ estabeleceu que o mecanismo de coprecipitação era provavelmente o único predominante nos casos de alta eficiência de remoção e concluiu que em condições de alto pH maior seria o sucesso na remoção de radioisótopos da água.

A decisão de investigar o uso de flocos de fosfato de cálcio foi baseada na relativa insolubilidade dos fosfatos, permitindo maior adsorbabilidade nas grandes áreas oferecidas por tais flocos e no fato de que altos valores de pH podem ser empregados na formação de flocos de fosfato de cálcio. Esta investigação mostrou que tais flocos são mais efetivos na remoção de radioisótopos do que os coagulantes convencionais como sais de alumínio (alúmen) e de ferro.

Kaufman et al⁽¹⁶⁾ relatou também estudos em escala piloto com efluentes radioativos contendo ^{32}P e ^{131}I com remoções abrangendo de 85% a 98% para ^{32}P e acima de 25% para ^{131}I .

Da época em que estes primeiros estudos foram feitos até o presente momento, o método químico para tratamento de resíduos radioativos tem melhorado muito.

O método padrão para amolecimento de água usando hidróxido de cálcio e carbonato de sódio⁽⁴⁾ tem sido exaustivamente estudado e adaptado para a remoção de radionuclídeos de soluções residuais radioativas. Precipitação com fosfatos também tem sido muito utilizada para tais remoções.

Em paralelo foram bastante estudados e desenvolvidos métodos de troca iônica para tratamento de resíduos radioativos líquidos. Várias resinas têm sido sintetizadas para a retenção de radionuclídeos de especial interesse.

Existem ainda alguns métodos, como o biológico, desenvolvidos para resíduos contendo matéria orgânica perecível; evaporação solar, que pode ser utilizado em zonas áridas como algumas da Austrália, onde são construídos enormes tanques de cimento mas de pequena profundidade nos quais a evaporação é feita pela ação do sol. Porém estes métodos são de aplicação restrita.

Considerando-se o ritmo de expansão do programa de energia nuclear, existem ainda vários métodos em estudo, alguns em escala de laboratório, outros em escalas semi-piloto e piloto.

Em resumo, as técnicas para o tratamento de resíduos líquidos, mais amplamente usadas em escalas as mais variadas, são: química, troca iônica e evaporação, geralmente referidas como técnicas convencionais para tratamento de resíduos radioativos líquidos.

1.2.2 - Tratamento de Resíduos Sólidos

Quanto aos resíduos radioativos sólidos, inicialmente, a literatura internacional, mostra que eram simplesmente queimados ao ar livre ou então deixados em armazenamento para um decaimento suficiente e posterior queima.

O ritmo crescente de resíduos radioativos sólidos forçou o desenvolvimento de técnicas para tratamento dos mesmos. As técnicas atualmente em uso são: queima em incineradores especialmente projetados e compactação em prensas hidráulicas também especialmente projetadas. Os incineradores

devem ter acoplado um bom sistema de filtros, pois a incineração provoca a produção de um efluente gasoso no qual pode existir apreciável atividade em radionuclídeos volatilizados.

A prática corrente de compactação é prensar o material radioativo em tambores metálicos de 200 litros e esta operação é feita em compartimento de modo a evitar contaminação radioativa.

O custo operacional da incineração é maior do que o da compactação, mas ambas as técnicas só se justificam para quantidades superiores a 100 m³/ano⁽¹²⁾.

Uma prática bastante usada internacionalmente, para pequenas quantidades de resíduos radioativos sólidos é a eliminação por enterro. São cavadas trincheiras de 2 a 3 metros de profundidade em local especial controlado nas quais faz-se o enterro do material radioativo.

1.2.3 – Tratamento de Resíduos Gasosos

É norma internacional para os resíduos radioativos gasosos produzidos em baixas atividades liberá-los diretamente no ambiente e para os produzidos em quantidades apreciáveis tratá-los em sistemas de filtros de carvão ativo para reter os radionuclídeos gasosos e em filtros absolutos para reter o material que estiver na forma de partículas em suspensão.

A liberação ao ar de pequenas quantidades de radionuclídeos na forma gasosa obedece a limites de descarga que são previamente estabelecidos por cálculo.

1.2.4 – Resíduos Radioativos no IEA

Como no âmbito do IEA os resíduos radioativos em maior quantidade são do tipo líquido, far-se-á uma descrição com mais detalhes dos métodos convencionais de tratamento deste tipo de resíduo. Em princípio, o objetivo de todos eles é descontaminar o líquido para poder liberá-lo ao meio ambiente e concentrar o material radioativo para posterior incorporação por fixação e solidificação.

1.3 – Método Químico

No método químico o coagulante é adicionado ao resíduo radioativo líquido sob agitação, para que seja atingida uma distribuição uniforme. A seqüência de fenômenos que ocorrem neste método é a seguinte:⁽⁴⁾

- 1) coagulação onde ocorrem certas mudanças, complexação química, reações físico-químicas e formação de sólidos finamente divididos.
- 2) agregação, onde as partículas finamente divididas vão se contactando e aderindo uma às outras e progressivamente formam partículas maiores através de agitação branda.
- 3) precipitação, onde os flocos insolúveis decantam arrastando com eles a matéria coloidal presente no líquido. É suposto que o floco captura a matéria coloidal pelos seguintes mecanismos:
 - a) simples emaranhamento mecânico
 - b) adsorção do colóide no floco
 - c) neutralização das partículas coloidais carregadas positivamente pelos flocos coloidais inicialmente produzidos que tinham carga negativa.

Após a floculação, deixa-se ocorrer a sedimentação para assegurar a deposição dos sólidos que por gravidade não chegaram a se depositar. Deve-se clarificar o líquido tanto quanto possível.

Agora apresentaremos uma breve descrição dos métodos de coagulação mais usados.

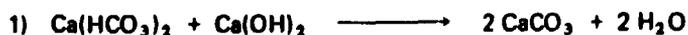
1.3.1 – Hidróxido de Cálcio – Carbonato de Sódio

Este método remove a radioatividade pela precipitação do carbonato de cálcio e do hidróxido de magnésio. Estas precipitações ocorrem em decorrência da presença dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que caracterizam a dureza da água.

Os sais de cálcio na água se apresentam na forma de sulfato de cálcio (dureza permanente) e bicarbonato de cálcio (dureza temporária).

De forma semelhante o magnésio está presente como sulfato e bicarbonato de magnésio.

As reações que ocorrem no processo são:



Ambos os precipitados, carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, carregam consigo a maior parte da radioatividade do efluente. Nas instalações de ORNL mais de 90% das atividades α e β dos efluentes líquidos são removidas por este método.

1.3.2 – Precipitação por Fosfato⁽⁴⁾

Coagulação com fosfato tem sido satisfatória em um grande número de estabelecimentos nucleares, para tratamento de resíduos radioativos líquidos de baixa atividade.

Em Harwell o resíduo radioativo líquido de baixa atividade é tratado atingindo-se o pH 9,5 com hidróxido de sódio e então adicionando excesso de fosfato trissódico. Com resíduos mais ativos, o pH é ajustado a 11,5 e CaCl_2 é usado se a concentração de cálcio é menor que 50 ppm para que a razão $\text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ seja igual a 5/8. Remoção de 75% de atividade β -- γ e 95% de atividade α tem sido alcançada com este processo⁽³⁾.

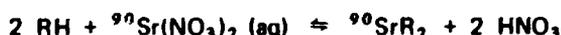
O método químico é indicado para resíduos radioativos de baixo nível e apresenta de um modo geral um fator de descontaminação de 10 a 20. No entanto existe a possibilidade de se alcançar fatores de descontaminação da ordem de 10^3 , quando o método é específico para um determinado elemento químico na forma radioativa.

1.4 – Troca Iônica

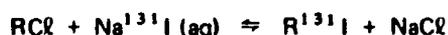
É um bom método para resíduos radioativos líquidos de baixa atividade, sem materiais coloidais e sem alta concentração de sólidos. Porém, como veremos em 1.4.1, apresenta algumas limitações de caráter geral.

Esquemáticamente, os tipos de troca que ocorrem são:

1) Catiônica



2) Aniônica



onde RH representa um trocador catiônico sólido na forma ácida e RCl um trocador aniônico sólido na forma cloreto.

Além das resinas de troca iônica que são materiais sintetizados, existem certos minerais que apresentam propriedades de troca iônica. São os chamados zeólitas.

Zeólitas são silicatos cristalinos de alumínio, cuja estrutura é representada por $(\text{Si,Al})\text{O}_2$ e pertencem à classe chamada de Tektossilicatos.

A estrutura das zeólitas constitui amplas malhas com cavidades contendo cátions para balancear a carga negativa da estrutura. O tamanho de tais cavidades (póros) são muito uniformes, neles ocorrendo uma ação de "peneira".

Devido a estrutura da zeólita ser muito rígida, moléculas de água podem ser removidas sem afetá-las.

O nome zeólita é derivado do grego e significa "ferver", referindo-se à aparente ebulição que ocorre quando estes minerais são aquecidos e a água é liberada.

Zeólitas têm geralmente baixa capacidade de troca, mas mesmo assim são de grande utilidade para tratamento de resíduos radioativos, pois são de baixo custo e resistem bem à ação da radioatividade.

1.4.1 – Limitações Gerais do Método de Troca Iônica

As principais limitações que este método apresenta, são:

- 1) os radionuclídeos nos resíduos devem estar ionizados e aptos à troca,
- 2) deve haver baixa concentração de sólidos em suspensão;

- 3) a concentração total de sólidos deve ser menor que 2500 mg/l e preferivelmente abaixo de 1000 mg/l;
- 4) geralmente radionuclídeos monovalentes ou de baixo número atômico são difíceis de remover; no entanto, ^{137}Cs é bem fixado em resina contendo grupos ativos fenólicos, a partir de soluções de alto pH.
- 5) certos radionuclídeos, por se apresentarem como complexos químicos, devem ser tratados previamente para facilitar sua fixação no trocador iônico.

A troca iônica é um método que apresenta um fator de descontaminação da ordem de 200, podendo, pois, ser usada com vantagens.

1.5 – Evaporação

O método de evaporação é aplicado para resíduos radioativos de níveis intermediário e alto. Apresenta um alto fator de descontaminação, mas o custo é mais elevado do que para o método de troca iônica que, por sua vez, é maior do que para o método químico.

O método de evaporação apresenta um fator de descontaminação maior que 10^4 . Materiais radioativos voláteis reduzem este valor.

1.5.1 – Fatores Limitantes

Os principais fatores limitantes na evaporação, são:

- 1) cristalização de sólidos dissolvidos, na parte fria do evaporador;
- 2) formação de espuma
- 3) corrosão

1.6 – Objetivos do Presente Trabalho

Os objetivos imediatos do presente trabalho são apresentados de maneira sucinta, a seguir:

- 1) avaliar o crescimento das quantidades de resíduos radioativos do Instituto de Energia Atômica e fazer uma estimativa para os próximos cinco anos;
- 2) propor procedimentos e técnicas de tratamento destes resíduos, dando maior ênfase aos líquidos, por constituírem a maior quantidade atual e futura.
- 3) por conter o efluente do processamento químico do ^{131}I u'a mistura de radioisótopos de telúrio, por ser aquele que se apresenta em maior quantidade e por ser o mais problemático, este efluente deverá ser estudado especificamente, para receber um tratamento adequado e conveniente às condições e instalações do IEA.

CAPÍTULO II

AVALIAÇÃO DO CRESCIMENTO DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS RADIOATIVOS NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Os primeiros quatro itens deste capítulo tratarão dos resíduos provenientes da Área de Produção de Materiais Radioativos (APMR), por tratar-se da Área que efetivamente gera a maior quantidade de resíduos radioativos e justamente aqueles que, pelas normas internacionais, necessitam de tratamento químico.

II.1 – Levantamento da Quantidade de Efluentes Produzidos no Passado pela A.P.M.R.

Nesta Área são produzidos rotineiramente os vários radioisótopos que necessitam um processamento químico após irradiação e que portanto dão uma quantidade apreciável de resíduos. Estes radioisótopos serão apresentados resumidamente a seguir.

II.1.1 – Iodo-131

O primeiro radioisótopo produzido rotineiramente foi o ^{131}I e teve início no segundo semestre de 1959. Durante os 3 primeiros meses o material alvo, que era ácido telúrico, foi irradiado com o reator operando em potência de 50 kW e durante os 3 últimos meses, em potência de 500 kW.

A coleta dos dados da Tabela I foi possível, graças a um levantamento feito consultando-se os arquivos da APMR.

Comparando a produção do mês de julho com a de dezembro (Tabela I), observa-se um nítido aumento das atividades produzida e residual, em face do aumento da potência do reator. A causa não foi só esta, mas também o aumento da massa de material irradiado e maior tempo de irradiação. O aumento da potência do reator, mantidos os outros fatores constantes, seria responsável unicamente por um fator de aproximadamente 10.

Tabela I

Atividades de ^{131}I e respectivos efluentes radioativos líquidos
no ano de 1959

Mês	Atividade Produzida (mCi)	Atividade Residual (mCi)	Potência do Reator (kW)
julho	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$0,84 \cdot 10^{-2}$	50
agosto	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$0,28 \cdot 10^{-2}$	50
setembro	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$	50
outubro	10,4	1,60	500
novembro	7,6	1,07	500
dezembro	5,6	0,28	500
Total	23,768	2,965	

Designa-se **atividade produzida** àquela resultante após a separação do radioisótopo desejado, que se encontrava numa solução do material irradiado, e **atividade residual** àquela que resta na solução. Em outras palavras a atividade produzida é função do rendimento e a atividade residual do seu complemento.

A partir de 1960, eram registradas as atividades produzidas e o seu rendimento. Deste último, que para o ^{131}I é de 90% (24,6.13), obtivemos a atividade residual. Durante aquele ano o reator operou a uma potência de 500 KW, exceto novembro e dezembro, quando a potência foi aumentada para 1,0 e 1,5 MW, respectivamente.

A partir de 1961 o reator passou a operar em 2 MW.

Na Tabela II vê-se o crescimento da atividade residual de ^{131}I .

Tabela II

Crescimento da Atividade Residual de ^{131}I

Ano	Atividade Residual (mCi)	Ano	Atividade Residual (mCi)
1959	1,3	1968	4740,0
1960	10,8	1969	5167,0
1961	73,5	1970	6145,5
1962	1584,2	1971	7567,0
1963	2575,8	1972	8471,0
1964	2874,0	1973	9360,0
1965	3091,0	1974	.
1966	4142,0	1975	8682,0
1967	4868,0	1976	.

(*) Em 1974 e 1976, a produção foi muito irregular, por causa da paralização do reator para reformas. Por isso deixamos de apresentar estes dados.

A Figura 1 mostra o crescimento da atividade residual de ^{131}I .

Apesar de a Tabela II mostrar o crescimento da atividade, a forma gráfica é também apresentada, pois pela Figura 1 é que se estabeleceu o ritmo de crescimento, com a qual se faz uma previsão para os próximos 5 anos.

Pela Figura 1, observa-se que o crescimento é exponencial. Podemos ver que existe um aumento contínuo, com apenas uma flutuação entre 1967 e 1968, isto talvez provocado pela mudança de alvo que passou de ácido telúrico para telúrio elementar. Provavelmente deve ter havido nos primeiros processamentos uma queda no rendimento.

II.1.2 – Fósforo-32

O segundo radioisótopo a ser produzido rotineiramente foi ^{32}P . Os primeiros dados encontrados a respeito foram a partir de julho de 1961.

Até fins de 1966 o material alvo era sulfato de magnésio, quando então foi mudado para enxofre elementar⁽¹⁹⁾.

Neste caso o rendimento é de 85%^(19.25), portanto a atividade residual 15%.

Durante o decorrer dos anos (Tabela III) houve flutuação, mas nota-se que, em geral houve um aumento da atividade residual de ³²P.

Tabela III

Crescimento da Atividade Residual de ³²P

Ano	Atividade Residual (mCi)	Ano	Atividade Residual (mCi)
1961	43,1	1969	297,0
1962	130,0	1970	237,0
1963	128,0	1971	427,0
1964	118,0	1972	569,0
1965	210,0	1973	426,0
1966	104,0	1974	•
1967	262,0	1975	399,0
1968	213,0	1976	•

(*) Paralização do reator.

Novamente pela Figura 2, vê-se que o aumento da atividade residual é exponencial.

II.1.3 – Ouro-198

O terceiro radioisótopo a ser reproduzido, de u'a maneira rotineira, foi ¹⁹⁸Au, cuja produção iniciou-se em 1964. O material alvo era ouro metálico.

Na produção de ¹⁹⁸Au, teoricamente não deveria haver resíduos, pois o rendimento do processamento é 100%, mas foi considerado que 1% da atividade total é perdida no reator químico de dissolução do ouro irradiado, na obtenção do colóide, nas transferências e nas águas de lavagem. Portanto um valor de 1% é aceito como atividade residual.

Pela Tabela IV e Figura 3, vê-se o crescimento da atividade residual de ¹⁹⁸Au.

II.1.4 – Sódio-24 e Enxofre-35

Neste mesmo ano de 1964 produziu-se também ²⁴Na que não tem interesse para a nossa análise, pois o resíduo é desprezível e ³⁵S, cuja produção é muito irregular, como pode ser constatado pela Tabela V e Figura 4. Para este radioisótopo o rendimento foi de 80%⁽¹³⁾.

Tabela IV

Crescimento da Atividade Residual de ^{198}Au

Ano	Atividade Residual (mCi)	Ano	Atividade Residual (mCi)
1964	53,1	1971	564,0
1965	6,8	1972	779,0
1966	170,3	1973	695,0
1967	198,2	1974	*
1968	310,8	1975	789,0
1969	306,5	1976	*
1970	420,5		

(*) Paralisação do reator.

Tabela V

Atividade Residual de ^{35}S

Ano	Atividade Residual (mCi)	Ano	Atividade Residual (mCi)
1964	1,7	1971	60,0
1965	2,5	1972	67,7
1966	9,2	1973	58,2
1967	18,5	1974	*
1968	6,0	1975	150,7
1969	7,2	1976	*
1970	17,6		

(*) Paralisação do reator.

11.1.5 – Crômio-51

Em 1965 começou-se a produzir ^{51}Cr (Tabela VI e Figura 5). A produção apresentou um máximo em 1968. O rendimento é de 5 a 8,5%⁽⁷⁾, pois o processo usado é o de Szilard-Chalmers.

Tabela VI
Atividade Residual de ^{51}Cr

Ano	Atividade Residual (mCi)	Ano	Atividade Residual (mCi)
1965	17,1	1971	9120,0
1966	3249,0	1972	16740,0
1967	18316,0	1973	18600,0
1968	25313,7	1974	•
1969	11479,8	1975	•
1970	7467,0	1976	•

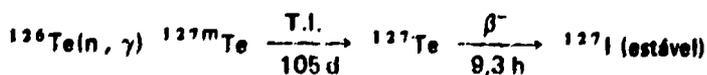
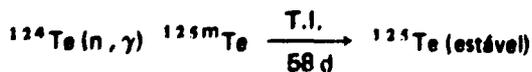
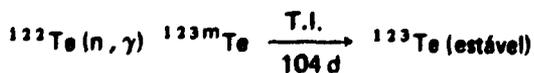
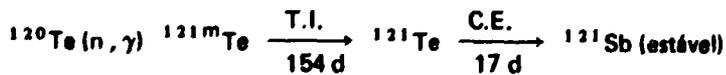
(*) Paralisação do reator.

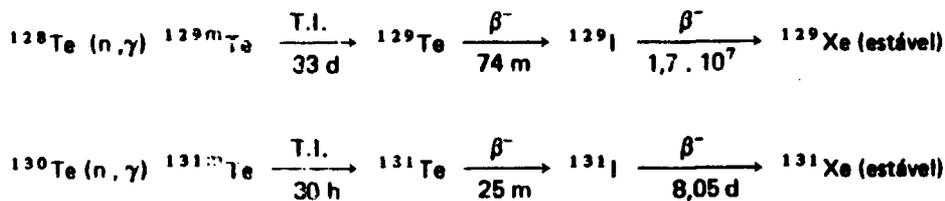
Além destes radioisótopos, a Área de Processamento de Materiais Radioativos (APMR) produz ^{82}Br e ^{42}K que não geram resíduos radioativos em quantidade apreciáveis.

11.2 – Cálculo das Quantidades dos Radioisótopos do Telúrio Formados por Irradiação Neutrônica

De todos os efluentes radioativos da APMR, o mais problemático, do ponto de vista de disposição, é o de ^{131}I ; não por sua atividade residual, mas pelos diversos radioisótopos do telúrio que se formam na irradiação neutrônica.

O telúrio natural contém os seguintes isótopos: ^{120}Te , ^{122}Te , ^{124}Te , ^{126}Te , ^{128}Te e ^{130}Te . Estes isótopos durante a irradiação formam 10 radioisótopos importantes^(28,29) do ponto de vista desta avaliação, segundo as seguintes reações:





As atividades específicas (mCi/g Te) para estas reações, para 1 grama de telúrio elementar irradiado durante uma semana (de 5 ou de 4 dias), com o reator operando a 2 MW, num regime de 8h/d e com o fluxo neutrônico de 10^{11} n/cm².s, encontram-se na Tabela VII.

A seguir dar-se-ão, as massas de telúrio elementar irradiadas, assim como os regimes de irradiação das mesmas, a partir do 2º semestre de 1967, quando se substituiu a irradiação do ácido telúrico por telúrio elementar. Os valores são mostrados na Tabela VIII.

Regime de 72 horas de irradiação significa deixar o material sendo irradiado por 2 semanas consecutivas, sendo uma de 5 dias (x 8 horas) e outra de 4 dias (x 8 horas), pois semana sim, semana não, o reator não opera durante um dia para que seja feita sua manutenção.

A partir do 2º semestre de 1971, o regime de irradiação de telúrio elementar passou de 72 horas para 144 horas (4 semanas consecutivas), razão pela qual foram colocadas as duas quantidades na Tabela VIII.

Conhecendo-se a massa de telúrio irradiado, a potência do reator, que é constante, e o tempo de irradiação, foi possível avaliar as quantidades de radioisótopos de telúrio formados (Tabela IX).

Nesta avaliação em que o regime foi de 144 horas, não foram considerados os radioisótopos ${}^{127}\text{Te}$ e ${}^{129}\text{Te}$. ${}^{127}\text{Te}$ por ter meia vida 9,3 horas e portanto a atividade adquirida na primeira semana decai na segunda, e da segunda decai na terceira e a atividade da quarta semana, quando completam-se as 144 horas de irradiação, decai no intervalo de 3 dias, que separa o fim da irradiação e o início do processamento. O isótopo filho ${}^{127}\text{I}$ é estável.

${}^{129}\text{Te}$ decai rapidamente para ${}^{129}\text{I}$ que tem meia vida longa ($1,7 \cdot 10^7$ anos), o que acarreta uma atividade virtualmente desprezível⁽²⁹⁾.

Nesta avaliação, portanto, só foram levados em consideração as atividades dos radioisótopos ${}^{121\text{m}}\text{Te}$, ${}^{121}\text{Te}$, ${}^{123\text{m}}\text{Te}$, ${}^{125\text{m}}\text{Te}$, ${}^{127\text{m}}\text{Te}$, ${}^{129\text{m}}\text{Te}$, ${}^{131\text{m}}\text{Te}$ e ${}^{131}\text{Te}$ (Tabela IX).

Na Tabela IX, para o ${}^{131}\text{Te}$ que tem uma meia vida curta e portanto decai rapidamente, só foi considerada a atividade da última semana.

II.3 – Cálculo das Atividades dos Radioisótopos do Telúrio Contidos nos Efluentes de ${}^{131}\text{I}$ Coletados Mensalmente

Tendo-se em vista que os processamentos químicos para a obtenção do ${}^{131}\text{I}$ são semanais, calculou-se a atividade semanal dos isótopos do telúrio e a atividade residual semanal do ${}^{131}\text{I}$, conhecendo-se a produção anual (52 semanas).

Como o resíduo é recolhido cada 4 semanas, calculou-se a atividade total em cada coleta considerando o decaimento dos processamentos das três semanas anteriores.

A Tabela X mostra as atividades residuais no instante da coleta. São as atividades totais e específicas dos vários radioisótopos do telúrio contidos no efluente. O volume coletado é de 20 litros.

Tabela VII

Atividades específicas para 1 grama de telúrio elementar com 32 e 40 horas de irradiação, em regime de 8 h/dia

Isótopo	Abund. Isotóp. (%)	Sec. Choque (barns)	Radioisótopo	Meia-Vida	Atividade (mCi)	
					40 h irrad.	32 h irrad.
^{120}Te	0,089	0,3	^{121}Te	17 d	0,023	0,019
		2,0	^{121m}Te	154 d	0,018	0,015
^{122}Te	2,46	1,0	^{123m}Te	104 d	0,368	0,295
		2,0				
^{124}Te	4,61	5,0	^{125m}Te	58 d	5,898	4,746
		2,0				
^{126}Te	18,71	0,1	^{127m}Te	105 d	0,268	0,215
		0,809	^{127}Te	9,3 h	120,100	120,022
^{128}Te	31,79	0,017	^{129m}Te	33 d	0,235	0,190
		0,14	^{129}Te	74 min.	57,314	57,314
^{130}Te	34,48	0,008	^{131m}Te	30 h	1,315	1,250
		0,22	^{131}Te	25 min.	97,218	97,218

Atualmente, as Normas Internacionais⁽¹¹⁾ para liberação de resíduos radioativos no meio ambiente, recomendam que se faça um estudo da capacidade que este meio tem para receber o resíduo. É evidente que um tal estudo para resíduos líquidos importa num volume apreciável de trabalhos tais como: infiltração do resíduo no solo, fixação do mesmo na vegetação comestível para o homem e para os animais comestíveis, a fixação nestes últimos, volume e vazão dos ribeirões e rios até o mar, onde seriam levados estes resíduos. Para todos estes trabalhos não se tem atualmente disponibilidade de pessoal, além do que a quantidade de resíduos que o IEA possui não justificaria o montante a ser gasto para este tipo de estudo.

Tabela VIII

Massas de telúrio elemental irradiadas e respectivos regimes de irradiação

Ano	Massa (g)	Regime de Irradiação (horas)
1967	1300	72
1968	2900	72
1969	3850	72
1970	5200	72
1971	3550 e 1850	72 e 144

Tabela IX

Atividades de radioisótopos de telúrio obtidas pela irradiação de 1g de Te elemental em regime de 72 e 144 horas

Radioisótopo	Meia-Vida	Regime 72 hs Ativi. (mCi)	Regime 144 hs Ativ. (mCi)
^{121m}Te	154 d	0,032	0,062
^{121}Te	17 d	0,036	0,051
^{123m}Te	104 d	0,645	1,23
^{125m}Te	58 d	10,17	18,8
^{127m}Te	105 d	0,47	0,90
^{129m}Te	33 d	0,39	0,68
^{131m}Te	30 h	1,28	1,28
^{131}Te	25 min.	97,3	97,3

Em vista disto, preferimos adotar o sistema mais antigo das concentrações limites para a água potável⁽¹¹⁾. Estes, sem dúvida alguma, são bem mais restritivos como veremos adiante, dando portanto uma maior segurança ao Homem e seu Ambiente.

Tabela X

Atividade total e específica dos radioisótopos contidos no efluente de ¹³¹I, no instante da coleta. Volume: 20 litros

Radioisótopo	Meia-Vida	Ativ. total (mCi)	Conc. Radioativa (μ Ci/ml)
^{121m} Te	154 d	16,8	0,84
¹²¹ Te	17 d	11,7	0,58
^{123m} Te	104 d	327,5	16,37
^{125m} Te	58 d	4825,0	241,26
^{127m} Te	105 d	238,7	11,93
^{129m} Te	33 d	164,6	8,23
^{131m} Te	30 h	136,0	6,80
¹³¹ Te	25 min.	10104,0	505,20
¹³¹ I	8 d	289,5	14,47

Considerando o Limite Anual de Incorporação por Ingestão (LAI) para indivíduos do público e que estes em média ingerem 0,8 m³ de água por ano⁽¹¹⁾, podemos calcular o tempo de decaimento e a diluição necessários para a liberação de todos os atuais resíduos radioativos líquidos do IEA dentro dos padrões de segurança.

Para a diluição, contamos com 2 tanques de retenção com capacidade de 10000 litros cada. Estes tanques recebem as águas usadas das pias dos laboratórios da APMR, Área de Radioquímica e Setor de Moléculas Marcadas e, em média, completa-se a capacidade de cada um deles a cada 2 dias. A atividade específica das águas de lavagens dos laboratórios destas áreas é inferior a 10% das chamadas Concentrações Máximas Permissíveis (CMP) para a água potável. A CMP para um determinado radioisótopo é dada pela relação: LAI/0,8 m³.

O caminho seguido pelo resíduo radioativo após sua liberação na linha de esgoto é: estação de tratamento de esgoto da SABESP, rio Pinheiros (vazão de 70 m³/s), represa Billings, cuja vazão é de 100 m³/s e Estuário, com vazão de 120 m³/s⁽²⁶⁾, existindo, portanto, um fator de diluição praticamente infinito. Em vista destes dados de diluição, convencionamos que se pode liberar, na origem, uma concentração 10 vezes maior que a CMP para a água potável e que passaremos a chamar de Concentração Limite, expressa por μ Ci/ml.

A Tabela XI mostra os valores dos LAI e das Concentrações Limites para liberação dos resíduos para todos os radioisótopos produzidos rotineiramente pela APMR.

Para os radioisótopos de telúrio, tanto o ICRP (International Commission on Radiological Protection), como a IAEA (International Atomic Energy Agency) não fornecem os LAI para os isótopos ^{123m}Te, ¹²¹Te, ^{121m}Te; adotamos então como limite, o valor mais restritivo dos outros radioisótopos, no caso o ^{129m}Te.

Tabela XI

Concentrações limites para liberação dos resíduos líquidos referentes aos radionuclídios produzidos rotineiramente pela APMR

Radionuclídio	Meia-Via	LAI (μCi)	Concentração Limite (μCi/ml)
^{32}P	14,5 d	1,5.10	2.10^{-4}
^{198}Au	2,7 d	4,1.10	5.10^{-4}
^{35}S	87,0 d	5,0.10	6.10^{-4}
^{51}Cr	27,0 d	$1,3.10^3$	2.10^{-2}
^{131}I	8,0 d	1,6	2.10^{-5}
$^{131\text{m}}\text{Te}$	30,0 h	4,6.10	6.10^{-4}
$^{129\text{m}}\text{Te}$	33,0 d	2,6.10	3.10^{-4}
$^{127\text{m}}\text{Te}$	105,0 d	5,0.10	6.10^{-4}
$^{125\text{m}}\text{Te}$	58,0 d	$1,3.10^2$	2.10^{-3}
$^{123\text{m}}\text{Te}$	104,0 d	2,6.10	3.10^{-4}
$^{121\text{m}}\text{Te}$	154,0 d	2,6.10	3.10^{-4}
^{121}Te	17,0 d	2,6.10	3.10^{-4}

Calculou-se a Concentração Limite para a mistura de radioisótopos de telúrio, de acordo com normas estipuladas pelo ICRP. O ICRP recomenda que: quando se tem u'a mistura de radioisótopos para ser liberada, a soma dos quocientes da concentração de cada radioisótopo pela sua CMP deve ser menor ou igual a um⁽¹¹⁾. Então, para o nosso caso, foi feito o seguinte: dividiu-se a concentração de cada radioisótopo do telúrio, pela respectiva Concentração Limite e somaram-se os quocientes. O resultado desta soma é a Concentração Limite da mistura e que deve ser menor ou igual a 1 para liberação.

Após 18 meses de decaimento radioativo dos resíduos de telúrio, contidos em 20 litros de efluente, as concentrações individuais são as mostradas na Tabela XII e que dão 0,947 como Concentração Limite da mistura, se o material for liberado após diluição em 50000 litros de água nos tanques de retenção.

II.4 – Cálculo do Tempo de Decaimento para os Demais Radioisótopos Produzidos pela APMR

Para este cálculo, levou-se em consideração o tempo de decaimento e a diluição em 10000 litros de água. Os resultados são mostrados na Tabela XIII.

II.5 – Levantamento dos Resíduos Radioativos Provenientes do Setor de Substâncias Marcadas

Neste setor são feitas rotineiramente marcações de moléculas usando-se ^{131}I e ^{51}Cr . As mais comuns são: Hippuran, Macro Agregado de Albumina, Rosa Bengala, Ácido Oleico, Trioleina, Sôro Albumina Humana, Bromossulfaleína e EDTA.

Tabela XII

Concentrações dos radioisótopos de telúrio após decaimento de
18 meses e diluição em 50000 litros de água

Radioisótopo	Meia-Vida	Concentração individual ($\mu\text{Ci}/\text{m}\ell$)
$^{121\text{m}}\text{Te}$	154 d	$1,38 \cdot 10^{-4}$
^{121}Te	17 d	desprezível
$^{123\text{m}}\text{Te}$	104 d	$8,50 \cdot 10^{-4}$
$^{125\text{m}}\text{Te}$	58 d	$7,24 \cdot 10^{-4}$
$^{127\text{m}}\text{Te}$	105 d	$6,44 \cdot 10^{-4}$
$^{129\text{m}}\text{Te}$	33 d	desprezível
$^{131\text{m}}\text{Te}$	30 h	desprezível
^{131}Te	25 min.	desprezível
^{131}I	8 d	desprezível

$$\text{Concentração limite da mistura: } \sum \frac{C_i}{\text{CMP} \cdot 10} = 0,947$$

Tabela XIII

Tempo de decaimento para liberação dos vários efluentes radioativos da
APMR (obedecendo critério das Con. Lim.)

Radioisótopo	Meia-Vida (d)	Atividade Mensal na coleta (mCi)	Tempo de decaimento (d)
^{32}P	14,5	28	56
^{198}Au	2,7	18	5
^{35}S	87,0	11	70
^{51}Cr	27,0	1518*	80

(*) Com base na máxima produção que foi no ano 1968.

Foi possível avaliar a quantidade de resíduos de ^{131}I anualmente produzidos, simplesmente sabendo-se que a marcação de moléculas é semanal e que se transcorrem 2 dias de decaimento entre a entrega do iodo pela APMR a este setor e a produção de moléculas marcadas.

Com estes dados foi possível calcular os valores da Tabela XIV, que mostra as atividades residuais de ^{131}I deste setor e a Figura 6, em escala logarítmica, como fizemos para os resíduos originados na APMR.

Tabela XIV

Aumento da atividade residual de ^{131}I no setor de marcação de moléculas

Ano	Atividade Residual (mCi)
1965	802,8
1966	1352,7
1967	1448,1
1968	2403,0
1969	2794,5
1970	2963,7
1971	4135,5
1972*	5150,0
1973	5147,0
1974	**
1975	7727,0
1976	**

(*) A partir de 1972, a quantidade residual foi estimada pelo rendimento da marcação.

(**) Paralização do reator.

II.6 – Levantamento de Resíduos Radioativos Provenientes do Centro de Engenharia Química (CEQ)

Os resíduos radioativos produzidos pelo CEQ são provenientes de radioisótopos naturais e não artificiais como aqueles já tratados

Partindo de Diuranato de Sódio (DUS), produzido pela NUCLEMON, o CEQ obtém urânio nuclearmente puro sob forma de Diuranato de Amônio (DUA).

No CEQ inicialmente foi construída uma Usina Piloto de Purificação de Urânio por Troca Iônica. Esta usina entrou em operação efetiva em janeiro de 1969 e encerrou sua produção em março de 1970, sendo substituída por outra que funciona à base de extração por solventes em colunas pulsadas. Sua entrada em operação se deu em julho de 1970.

A produção total de DUA pela usina piloto de troca iônica foi superior a 1500 kg⁽⁸⁾. Neste processo de purificação há várias perdas de urânio⁽⁸⁾, mas são quase todas recuperáveis, pois são perdas em rendimento do processo. As únicas perdas que podem ser consideradas efetivas são⁽²⁾: torta residual da dissolução, aproximadamente 90 g de urânio; torta de oxalato de tório com aproximadamente 100 g de urânio e um efluente da operação de sorção do urânio cujo volume é aproximadamente 80 litros, com concentração em urânio menor que 20 ppm.

As duas primeiras são armazenadas em tambores metálicos e a última vai para o esgôto.

Considerando que em cada operação entram 60 kg de DUS contendo 40,9 kg de urânio e se obtém 36,5 kg de urânio na forma de DUA e 190 g de urânio residual⁽²⁾, temos que para cada quilograma de urânio nuclearmente puro produzido resultam 5,2 g de urânio residual.

A Tabela XV nos fornece as quantidades de DUA e de urânio residual produzidos por esta usina. A quantidade de DUA foi calculada a partir dos mapas de controle da produção e a quantidade de urânio, dividindo-se a massa de DUA pelo fator 1,3. A atividade do urânio residual foi calculada sabendo-se que $3,3 \cdot 10^6$ g de urânio correspondem a 1 Ci de atividade⁽¹⁵⁾.

Tabela XV

U residual proveniente da purificação de diuranato de sódio por troca iônica
(ano 1969 e 1º trimestre de 1970)

Período	Diuranato de Amônio Produzido		Urânio Residual	
	como DUA (kg)	como U(kg)	como U(g)	atividade (mCi)
1969	1157,6	890,462	4630,4	$1,4 \cdot 10^{-1}$
1º trim. 1970	428,8	329,846	1715,2	$0,5 \cdot 10^{-1}$
Total	1586,4	1220,308	6345,6	$1,9 \cdot 10^{-1}$

Quanto à usina piloto de purificação de urânio por Extração com Solventes em Colunas Pulsadas, a produção de urânio residual é desprezível. Esta usina produz 2 tipos de "tortas residuais": uma resultante da dissolução do DUS com ácido nítrico e filtração sobre celite (uma terra infusória usada como auxiliar de filtração), sendo esta de cor castanho; a outra torta, de aspecto semelhante à primeira, resulta da dissolução de DUS obtido de operações de recuperação na própria usina piloto. O urânio que aparece na lavagem da fase orgânica é recuperado por precipitação com NaOH. A água de lavagem vai para um tanque de recuperação onde faz-se a precipitação quantitativa do urânio na forma de DUS e este é dissolvido novamente para purificação do urânio. Nestas operações químicas as perdas de urânio são desprezíveis.

II.7 – Outros Resíduos Radioativos

II.7.1 – Resíduos Líquidos

Descrever-se-ão inicialmente os resíduos líquidos provenientes do prédio do reator. No sub-solo, onde estão o trocador de calor e as resinas de troca iônica para purificação da água da piscina do reator, existe também um tanque de retenção das águas servidas do prédio. Para este tanque convergem as águas de lavagens das resinas de troca iônica. A capacidade deste tanque é de 800 litros.

Existe um nível máximo e um nível mínimo para liberação das águas deste tanque, de maneira que só são liberados 500 litros de cada vez.

Na parte superior do tanque existe um monitor de radiação de área, com o painel de leitura na

sala de controle do reator, o qual registra o nível de radiação da água contida no tanque. Se este nível for elevado, esta água é transferida para um outro reservatório de maior capacidade, para decaimento. Em caso contrário é liberada para a rede de esgoto. Até o presente momento nunca houve necessidade de se transferir a água para o reservatório de decaimento e a liberação para a rede de esgoto é feita em média 3 vezes ao dia.

II.7.2 — Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos produzidos no prédio do reator são, de um modo geral, constituídos de dispositivos de irradiação e peças estruturais danificadas do reator; até o presente momento são mantidos nos tubos de armazenamento, para decaimento.

Nos diversos Centros e Áreas do IEA, mantém-se sacos de papel com parede dupla, de dimensões 40 x 80 cm, para coleta de lixo radioativo como: papel de filtro contaminado, panos e estopas contaminadas, papéis do tipo mata-borrão para enxugar superfícies contaminadas e papéis toalha contaminados. Nestes casos é marcada a identificação do laboratório onde são entregues e datas, tanto da entrega como da coleta dos mesmos. Estes sacos são trocados sempre que o nível de radiação local o exija ou quando estão cheios. Os sacos recolhidos são armazenados para decaimento e depois enterrados em área demarcada e controlada.

A Tabela XVI mostra o número de sacos recolhidos e posteriormente enterrados, a partir de 1967.

Tabela XVI

Aumento das quantidades de resíduos radioativos sólidos recolhidos em sacos de papel de 40 x 80 cm

Período	Nº de sacos recolhidos
1967	15
1968	25
1969	25
1970	46
1971	132
1972	305
1973	297
1974	184
1975	364
1976	422

O aumento brusco no número de sacos de lixo radioativo em 1971 prende-se aos seguintes fatos:

- 1) iniciou-se recolhendo semanalmente o saco que permanecia no laboratório de Moléculas Marcadas, mesmo que não estivesse cheio, pois em vista do aumento semanal na produção destas moléculas, o nível de radiação exporia desnecessariamente o pessoal do laboratório.

2) começou-se também em 1971 a recolher os sacos de resíduos do CEO e CMN, pois até aquela altura os dois Centros resolviam o problema de seus resíduos.

Atualmente tem-se da ordem de 25 m³/ano deste tipo de resíduo, em todo o IEA, conforme mostra a Tabela XVII, sendo 95% da categoria I e 5% da categoria II, de acordo com a classificação da IAEA⁽⁴⁾.

Além dos tipos de resíduos, já citados, nos 25 m³/ano, existem outros como: vidros contaminados, metais usados como invólucros de irradiação, cristais de compostos químicos irradiados e não aproveitados, plásticos e borrachas contaminadas.

11.7.3 – Resíduos Gasosos

Por fim, resta ainda citar os resíduos gasosos. Como principais fontes, podemos citar as células de processamento dos radioisótopos e em caso de acidentes, o laboratório onde ficam estas células e o prédio do reator, principalmente junto à piscina.

O ar das células de processamento dos radioisótopos é conduzido por um sistema de ductos, a uma chaminé, após passarem por um conjunto de filtros. Após os filtros, existe um contador Geiger-Müller com medidor de taxa de dose e registrador. Aferiu-se este instrumento com fontes ²²⁶Ra, ¹³¹I e ⁶⁰Co e verificou-se que, de maneira um tanto grosseira, a relação entre contagens por minuto (cpm) e exposição em mR/h é linear e que 30000 cpm correspondem a 17 mR/h.

Desta forma durante o processamento dos radioisótopos, o nível chega a 15000 cpm ou 8,5 mR/h e quando não há processamento químico o nível chega a cair para 4000 cpm ou 2,3 mR/h.

Os filtros são trocados, geralmente quando o nível de radiação chega a 20000 cpm ou 11,3 mR/h, durante o processamento. Na retirada apresentam-se bastante radioativos e chegam a uma exposição de 2 a 3 R/h, com o detetor encostado nos mesmos.

Quanto ao prédio do reator, este também tem um sistema de insuflamento e circulação do ar, com um sistema de exaustão por ductos e saída pela chaminé, após passar por um conjunto de filtros absolutos. O sistema de exaustão, em condições normais de operação, tem por objetivo reter nos filtros de ventilação as possíveis partículas radioativas em suspensão no ar. Este ar, após passar pelos filtros, passa por um contador e sai pela chaminé. Com o reator operando a 2 Mw, este contador registra em média 210 cpm ou 0,1 mR/h.

Existe também um sistema para exaustão de ar contaminado, para o caso de acidente. Neste sistema, assim que ocorre o acidente, uma válvula bloqueia a entrada normal do ar para o prédio do reator e ao mesmo tempo entra em funcionamento a exaustão do ar contaminado, com uma vazão muito menor, cerca de 10% da normal, fazendo-o passar inicialmente por um filtro absoluto e depois por um filtro de carvão ativo. Então os gases e partículas contaminantes do ar ficam completamente retidos e o ar sai normalmente pela chaminé passando também pelo contador. Os possíveis contaminantes do ar, em caso de acidente, seriam o ¹³¹I e ⁴¹Ar.

11.8 – Estimativa da Produção de Resíduos Radioativos Líquidos nos Anos Futuros

Como vimos nos itens anteriores deste capítulo, o tipo de resíduo que atualmente tem-se em maior quantidade é o líquido, razão pela qual devemos escolher um novo método de eliminação mais prático que o atual. Para não escolhermos um novo método que se torne inadequado nos próximos anos, necessitamos fazer uma avaliação da quantidade destes resíduos líquidos que teremos no futuro.

A modificação do reator, que visa aumentar sua potência para 10 Mw, está em andamento e é

Tabela XVII

Quantidades atuais de resíduos radioativos sólidos do Instituto de Energia Atômica

Centro ou Área	m ³ /ano	mCi/ano	Radioisótopos	Forma Residual
A.P.M.R.	5,0	100	¹³¹ I, ¹⁹⁸ Au, ³² P, ⁵¹ Cr	papéis, plásticos e vidros contaminados.
Setor de Moléculas Marcadas	4,0	10	¹³¹ I, ⁵¹ Cr	papéis, plásticos e vidros contaminados.
A.R.Q.	3,0	10	elementos de t _{1/2} curta	papéis, plásticos e vidros contaminados.
C.M.N.	1,0	10g de U (nat)	U (nat)	limalhas e papéis contaminados.
C.E.Q.	3,0	10g de U (nat)	U (nat)	papéis contaminados.
	2,0	ND	U (nat)	torta de dissolução e redissolução.
	1,0	ND	²³² Th e descendentes	papéis contaminados.
	1,0	ND	U (nat)	papéis contaminados.
A.R.B.	1,0	10	¹³¹ I, ⁵¹ Cr, ³ H	papéis e carcaças de animais contaminados.
A.O.M.R.	0,5	10 ³	metais irrad. e fontes de ¹⁹² Ir, ¹⁵² Eu	materiais irradiados.
	2,0	10	traços de vários elementos	materiais contaminados.
C.P.R.D.	1,5	100	¹³¹ I, ¹⁹⁸ Au, ³² P, radiotelúrios	papéis, plásticos contaminados.

ND: não definido

dividida em 3 fases⁽³⁰⁾. A segunda fase já está quase concluída. Uma vez terminada, o reator operará em 5 ou 6 Mw e caso necessário, em 10 Mw. Após a conclusão da terceira fase, passará rotineiramente a 10 Mw.

Além da potência, o regime de operação também será alterado. O cronograma previsto é o seguinte:

- 1) operação do reator em 5 ou 6 Mw, em regime de 36 horas semanais;
- 2) operação do reator em 5 ou 6 Mw, em regime de 72 horas semanais;
- 3) operação do reator em 10 Mw, em regime de 120 horas semanais;
- 4) operação do reator em 10 Mw em regime de 20 dias ininterruptos, 24 horas/dia.

A produção atual de radioisótopos, seguindo o cronograma apresentado, poderia ser aumentada de:

- a) um fator 2,5 causado unicamente pela potência do reator;
- b) um fator 5,0, sendo 2,5 causado pela potência e 2,0 pela duplicação do tempo de operação;
- c) um fator de 17,0, que poderia chegar a 20, em caso de necessidade, pelo uso de novas posições de irradiação;
- d) um fator 30. Este seria o máximo, considerando-se não só o tempo de operação mas também que atualmente estão sendo usadas 20 posições do reator para irradiação, com possibilidade ainda para mais 30. Unicamente para fixação de idéias vamos considerar que a quarta possibilidade seja bastante remota e que, portanto, seja alcançada a terceira possibilidade, isto é, a produção atual aumentada de um fator 20.

Consideramos também que nos próximos anos o ritmo de crescimento seja dado pelas curvas das Figuras 1, 2, 3, 4, 5, e 6, pois há vários anos o IEA vem satisfazendo todo o mercado nacional, nos radioisótopos por ele produzido e portanto não existe salto no ritmo de crescimento causado pela modificação do reator.

A partir destes fatos, construiu-se a Tabela XVIII, onde são dados os radioisótopos produzidos, a atividade residual anual na saturação da produção e o tempo necessário para alcançar esta saturação.

Pela extrapolação das curvas já citadas, construiu-se a Tabela XIX que fornece as quantidades de resíduos previstas para 1981.

O erro, excessivamente grande, que a produção de resíduos de ^{51}Cr apresenta vem do fato que a produção deste radioisótopo sofreu flutuações muito grandes, como pode ser visto na Figura 5.

Deve-se então selecionar procedimentos e técnicas de tratamento para as quantidades dadas nesta Tabela XIX e aqueles valores da Tabela X multiplicado pelo fator de crescimento 2,1 que se espera ter nos próximos 5 anos.

Tabela XVIII

Máximas atividades residuais no limite de saturação da capacidade de irradiação do reator e respectivos tempos para que tal saturação seja atingida

Radioisótopos	Atividade Residual (Ci)	Tempo (anos)
^{131}I (APWR)	196,7	12
^{32}P	8,3	20
^{198}Au	13,8	5
^{35}S	2,0	7
^{51}Cr	560,0	7
^{131}I (Setor de Moléculas Marcadas)	112,4	8

Tabela XIX

Quantidades residuais previstas para 1981 com as atividades residuais mensais e os respectivos tempos de armazenamento

Radioisótopo	Meia Vida (d)	Ativ. Res. Anual (Ci)	Ativ. Res. Mensal (mCi)	Tempo de armazenamento requerido para a disposição (dia)
^{131}I	8,0	18,7 ± 2,5	750	96,0
^{32}P	14,5	0,8 ± 0,3	40	63,0
^{198}Au	2,7	12,6 ± 4,2	340	16,5
^{35}S	87,0	0,7 ± 0,4	55	280,0
^{51}Cr	27,0	212,0 ± 148,0	13200	165,0
^{131}I (Moléculas Marcadas)	8,0	28,2 ± 4,2	1100	104,0

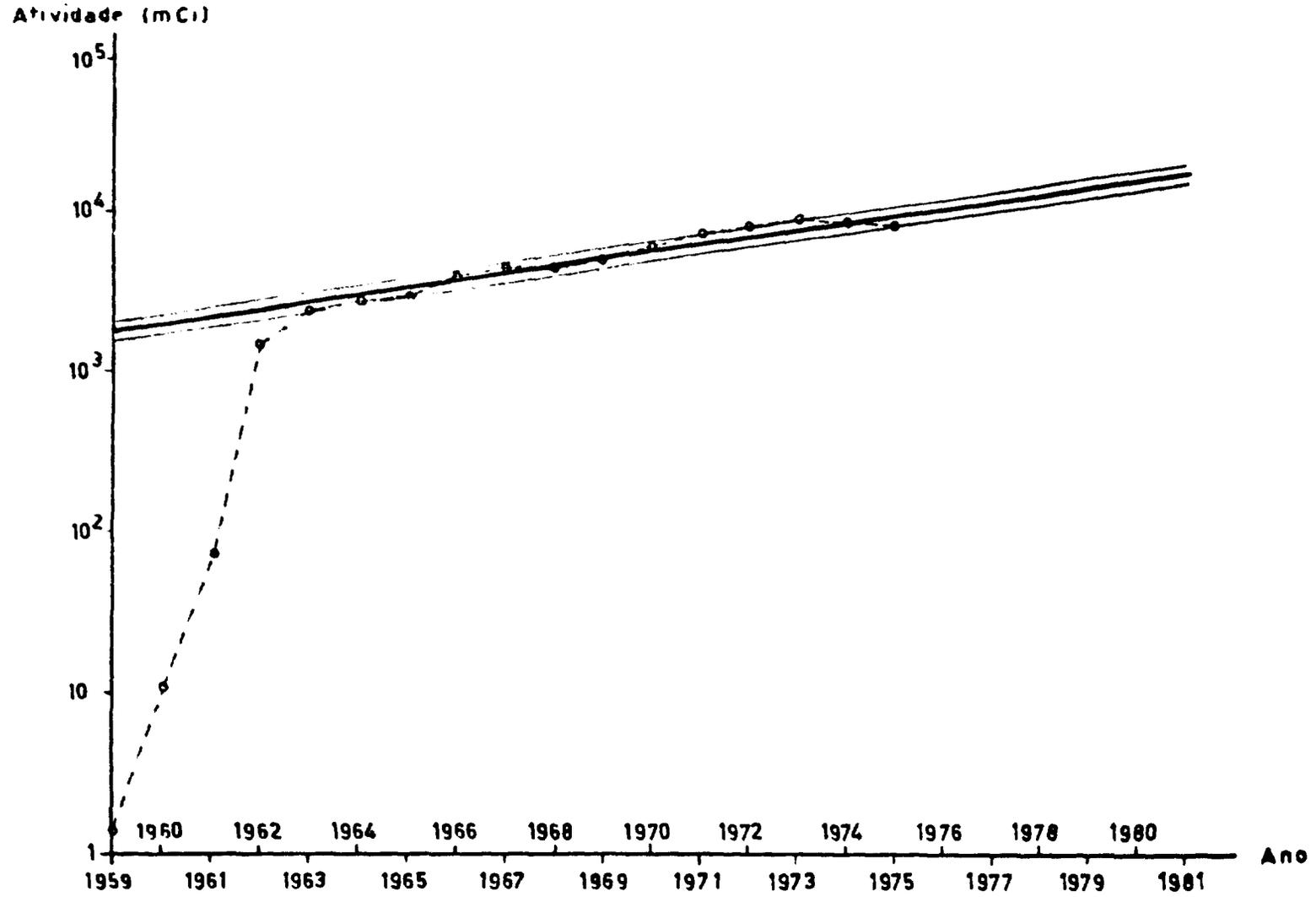


Figura 1 -- Crescimento da Atividade Residual em ¹³¹I.

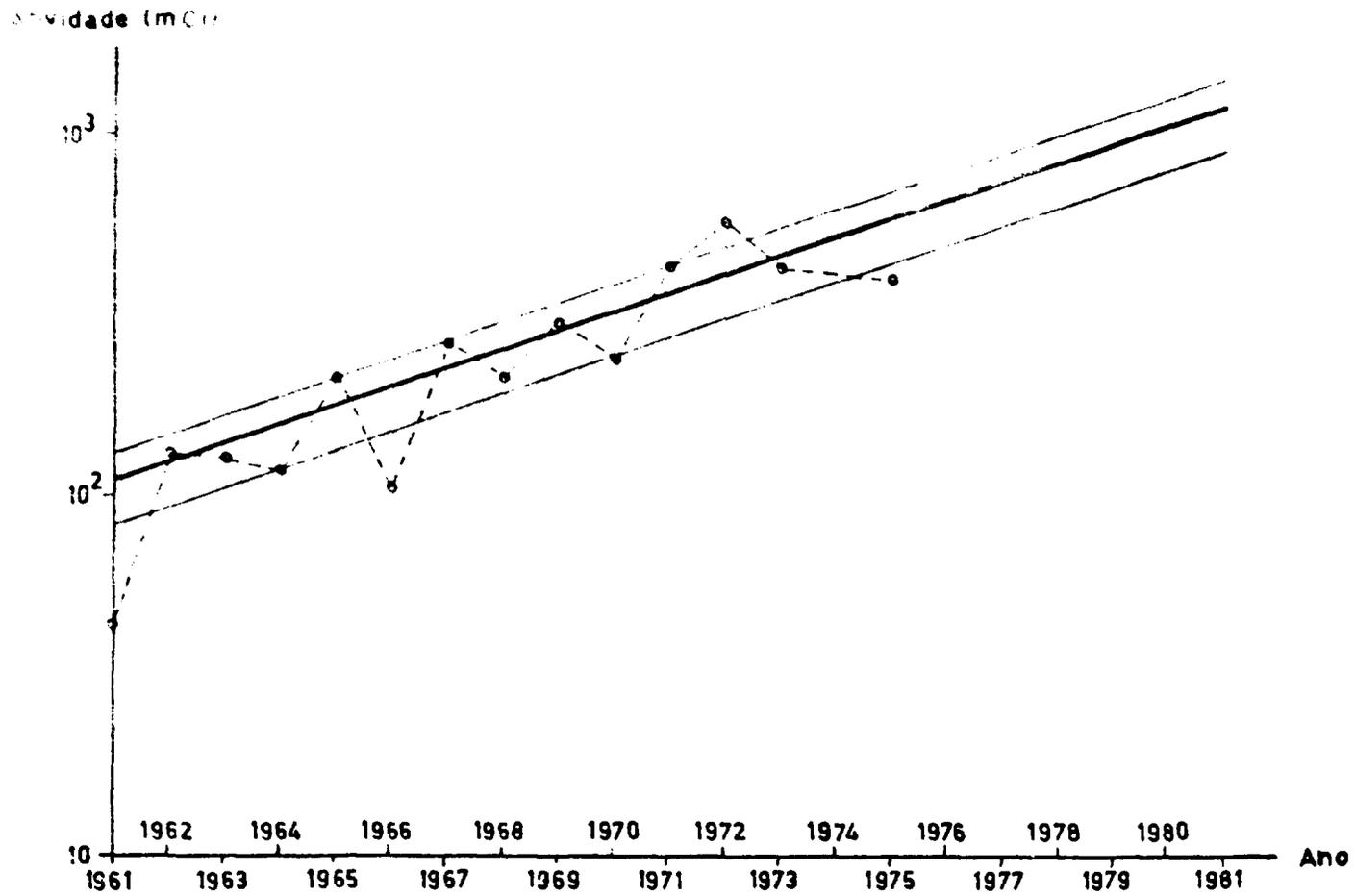


Figura 2 - Crescimento da Atividade Residual em ^{32}P .

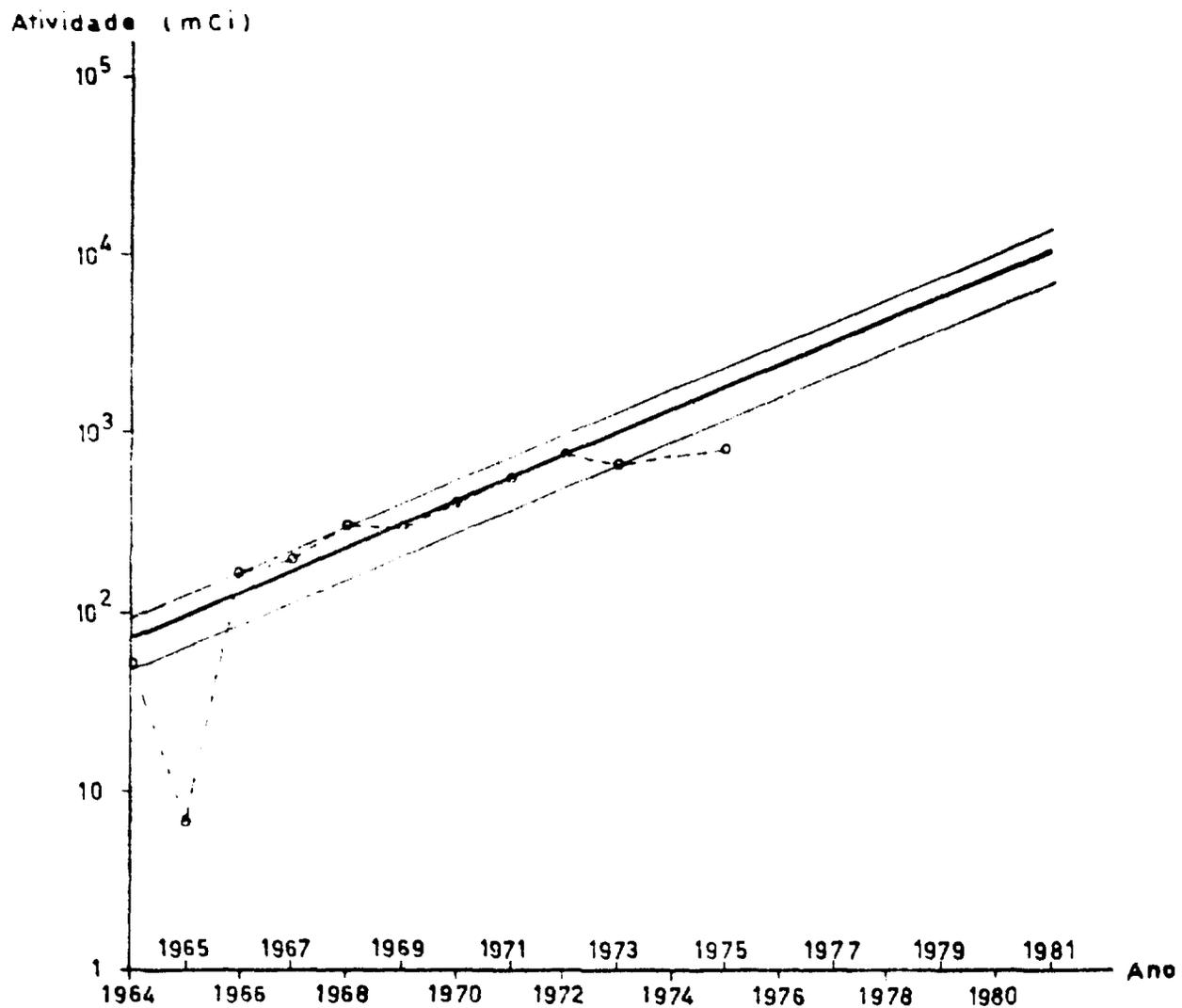


Figura 3 - Crescimento da Atividade Residual em ^{198}Au .

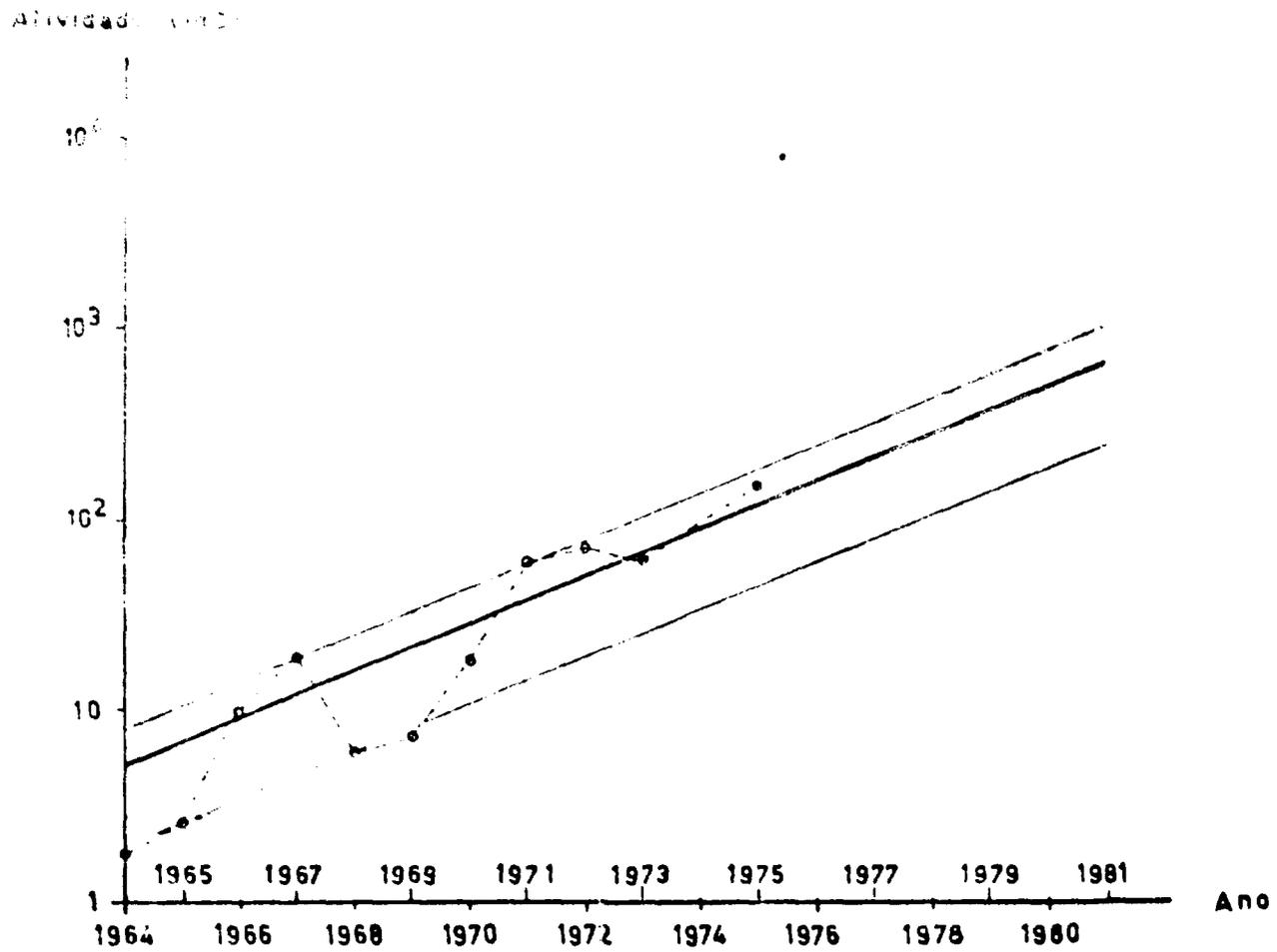


Figura 4 - Crescimento da Atividade Residual em ³⁵S.

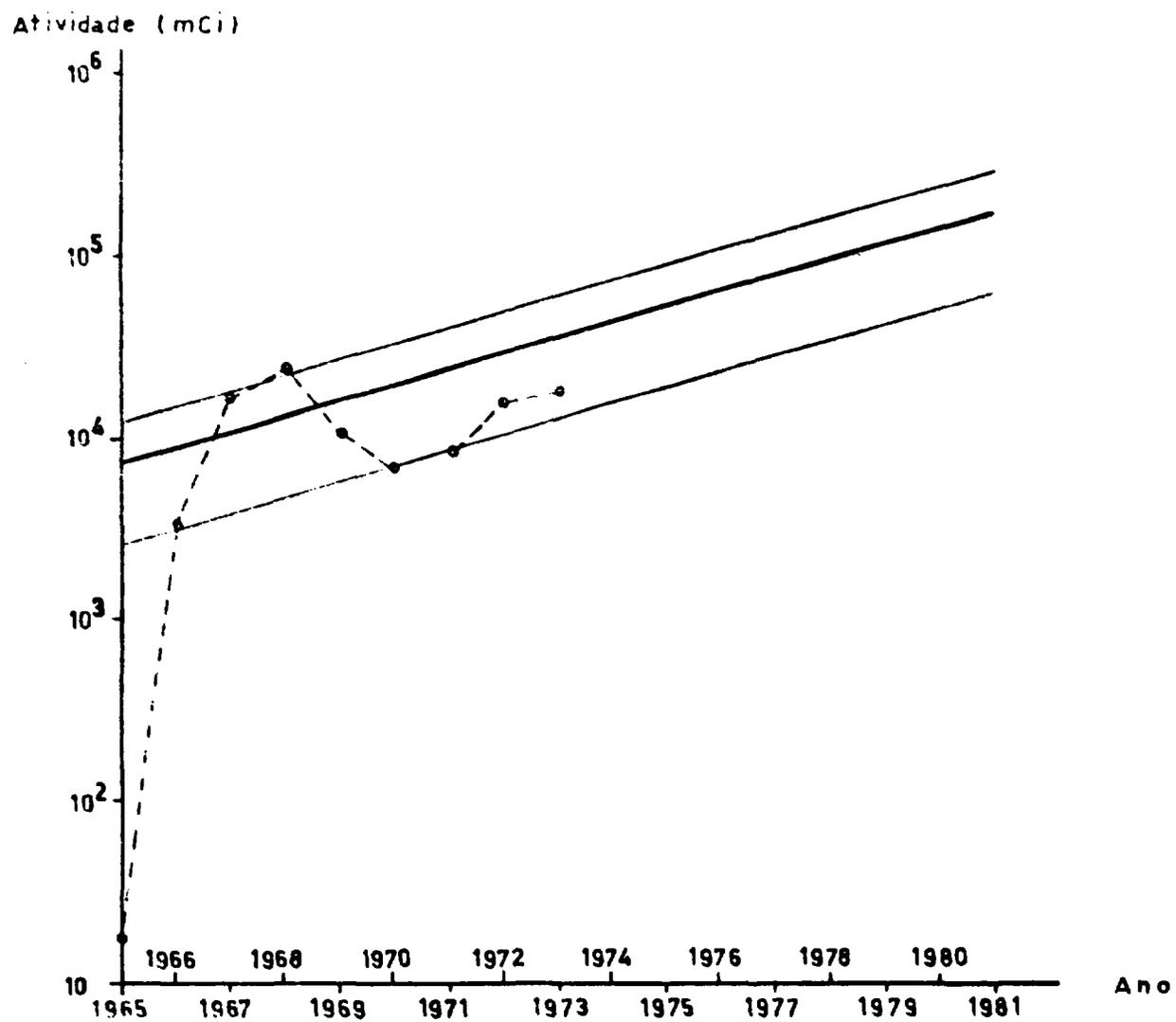


Figura 5 - Crescimento da Atividade Residual em ^{51}Cr .

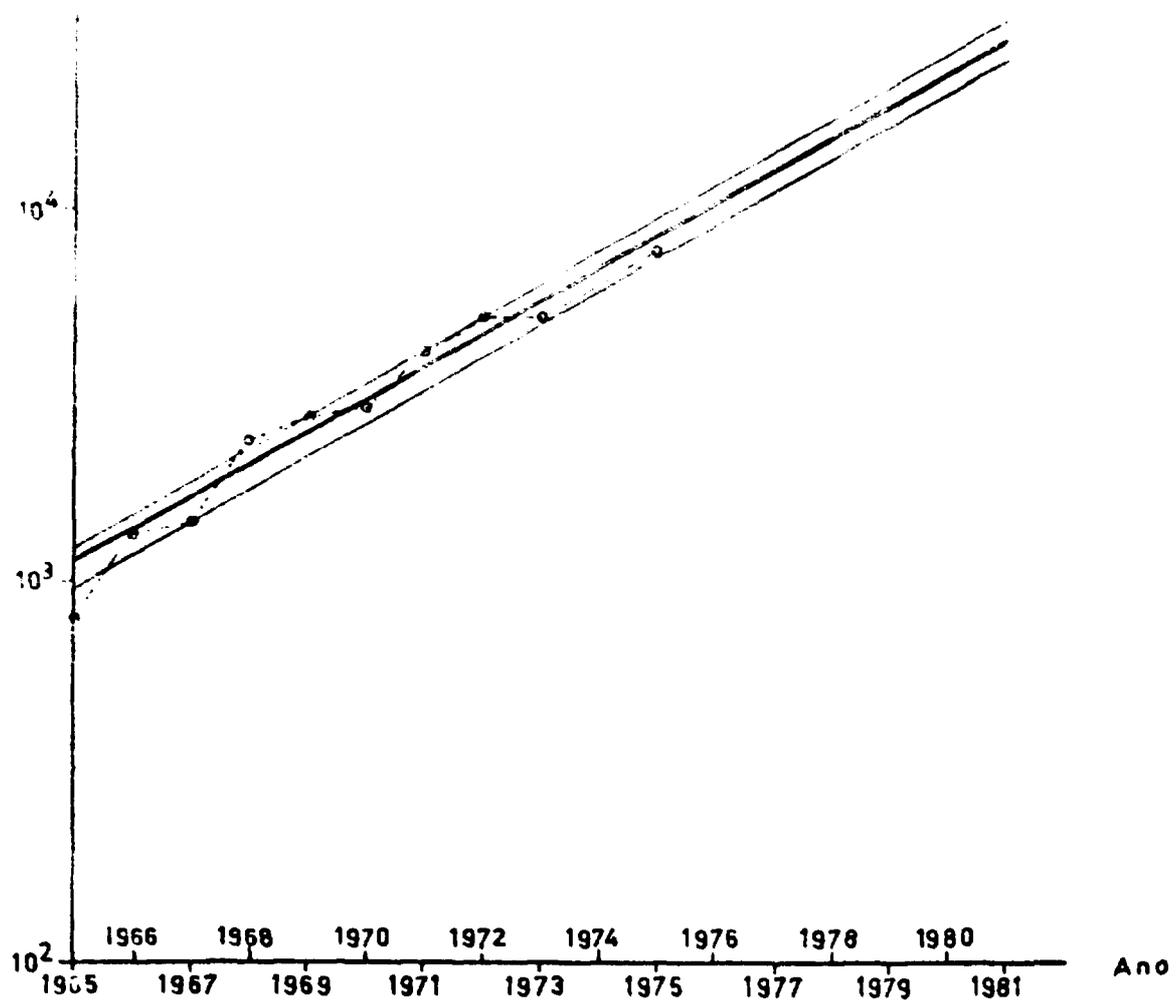


Figura 6 - Crescimento de Atividade Residual em ^{131}I proveniente da Marcação de Moléculas.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta dissertação constitui-se no estudo de um método de tratamento do efluente radioativo líquido proveniente do processamento químico para obtenção do ^{131}I , pois como foi visto no capítulo anterior, é o resíduo radioativo que requer maiores cuidados.

As atividades totais produzidas durante um mês, que são mostradas na Tabela X, necessitam, no máximo, de um período de armazenamento de 18 meses para um suficiente decaimento que possibilite sua liberação ao esgoto após diluição em 50000 litros de água.

Os demais tipos de resíduos radioativos, como mostrados na Tabela XIII, necessitam, no máximo, de um período de decaimento de 80 dias, para liberação ao esgoto através dos tanques de retenção.

Convém lembrar que o efluente radioativo líquido proveniente do processamento do ^{131}I é problemático não pelo ^{131}I em si, pois este tem uma meia-vida curta, mas sim pela mistura de radioisótopos de telúrio. Por isso, os métodos de tratamento estudados foram dirigidos especificamente à mistura de radioisótopos do telúrio.

Numa fase preliminar caracterizou-se a solução residual contendo os diversos radioisótopos de telúrio por medidas espectrométricas. Inicialmente fez-se o estudo por espectrometria gama, usando-se um cintilador de NaI(Tl) acoplado a um sistema de contagens monocanal e posteriormente num detector de germânio-lítio acoplado a um sistema de contagens multicanal. O objetivo destas medidas foi a identificação dos diversos radioisótopos do telúrio, cuja probabilidade de presença nestes resíduos líquidos fôra prevista, teoricamente, no capítulo anterior.

Os espectros gama mostraram que realmente todos os radioisótopos do telúrio, previstos teoricamente, se encontram na solução residual proveniente do processamento de ^{131}I .

III.1 – Métodos e Equipamentos

Dos métodos convencionais para tratamento de resíduos radioativos líquidos, foram estudados o de troca iônica e o químico.

Os equipamentos utilizados foram os seguintes:

- 1) Detector Geiger-Müller portátil, para medidas de taxas de exposição beta e gama, da Nuclear Chicago, modelo 2650.
- 2) Cintilador de iodeto de sódio, tipo poço, acoplado a um sistema de contagem monocanal, da Nuclear Chicago, modelo 8753.
- 3) Cintilador de iodeto de sódio, tipo poço, acoplado a um sistema de contagem multicanal com 512 canais, da Nuclear Chicago, modelo 25601.
- 4) Detector de germânio-lítio acoplado a um analisador multicanal, modelo 5401, fabricado pela Hewlett Packard.

III.2 – Método de Troca Iônica

O estudo da aplicação da técnica de troca iônica para tratamento de resíduos radioativos líquidos contendo radioisótopos de telúrio foi dividido em duas partes: retenção em resina aniônica forte e em catiônica forte.

III.2.1 – Retenção em Resina Aniônica Forte

Esta retenção refere-se ao ânion telurato (TeO_4^{2-}), pois o resíduo radioativo proveniente do processamento de ^{131}I consiste de soluções em que o telúrio se encontra na forma de ácido telúrico (H_2TeO_4) em meio ácido sulfúrico⁽²⁸⁾.

Segundo Hicks⁽⁹⁾, telúrio hexavalente (Te-VI) é fortemente retido na resina aniônica forte Dowex-2. Decidiu-se estudar a retenção do ânion telurato em resina aniônica forte. Usou-se uma resina Amberlite IRA-400, com 8% em DVB, de características semelhantes à Dowex-2, em colunas de vidro de 8 mm de diâmetro interno contendo 6 ml de resina úmida, na forma cloreto.

Estas soluções residuais do processamento de ^{131}I têm 80 g/l em ácido telúrico e são 3,05 M em ácido sulfúrico.

Prevido já de início dificuldades de retenção ao ânion telurato pela resina, principalmente pela competição do ânion sulfato, tentou-se sua fixação a partir de soluções diluídas. Para isso a solução original foi diluída para se ter 4,0; 1,0 e 0,5 g/l em ácido telúrico.

Cada uma destas foi estudada separadamente e constituiu a solução de carga. Procedimento utilizado: percolou-se a solução de carga na coluna (6 ml de resina) com vazão de 3 ml/minuto. Recolheu-se o efluente em frações de 3 ml, as quais foram contadas (contagem total). Por diferença entre as contagens do influente e do efluente calculou-se o fator de descontaminação ou retenção dos isótopos do telúrio na resina.

Em tratamento de resíduos radioativos é mais comum expressar estes valores em termos de descontaminação. Esta é dada pelo Fator de Descontaminação, definido como sendo a relação entre as atividades do resíduo antes e após o tratamento.

Como a atividade de uma amostra é diretamente proporcional à contagem obtida em um detector de radiação ionizante, foi possível, apenas conhecendo-se as contagens, determinar os fatores de descontaminação.

III.2.2 – Retenção em Resina Catiônica Forte

Esta retenção foi estudada, baseada nos seguintes fatos:

- 1) que o telúrio, em meio ácido e na presença de tiouréia, forma um complexo solúvel de cor amarela⁽²²⁾;
- 2) recentemente Abrão⁽¹⁾ demonstrou que as espécies complexas formadas entre Telúrio-IV e tiouréia são de natureza catiônica.

A reação de telúrio com tiouréia é muito sensível, pois a coloração amarela aparece em concentrações tão baixas como 2 ppm⁽³¹⁾.

Segundo Nielsch e Giefer^(22,23), o telúrio tetravalente (Te-IV) reage com tiouréia em poucos minutos à temperatura ambiente enquanto telúrio hexavalente somente reage a quente.

Nos experimentos, usou-se uma resina Dowex-50W-X8, catiônica forte, na forma hidrôgenio, 50-100 mesh, Usou-se uma coluna de 8 mm de diâmetro interno contendo 3 ml de resina.

Como o resíduo radiativo o telúrio está na forma de telurato (TeO_4^{2-}), era necessário reduzi-lo a telúrio tetravalente antes da complexação.

Para isto, a 10 ml da solução de H_2TeO_4 irradiado (80 g/l), era adicionado 1 ml de cloridrato de hidroxilamina (25 g/l) e a mistura aquecida a $80^\circ - 90^\circ\text{C}$ durante 5 minutos.

Após a redução do telúrio, adicionavam-se 2 ml de solução 50 g/l de tiouréia. Cinco minutos após a adição de tiouréia, tempo suficiente para a completa formação do complexo, retirava-se uma alíquota de 3 ml e transferia-se para um tubo de contagem. O restante era usado como solução de carga.

Condiçãoou-se a resina assim:

- 1) percolando-se 15 ml de HCl 1 M
- 2) Lavando-se com água desionizada até que o excesso de ácido fosse retirado.

Iniciava-se a percolação da solução de telúrio com vazão bem baixa até que fosse detectada a saída da primeira gota ácida. Então a vazão era ajustada para 3 ml/minuto e os efluentes coletados em frações de 3 ml para contagem.

A retenção do complexo de telúrio na resina catiônica pode ser visualmente seguida, pois no topo da coluna logo aparece uma nítida zona amarela e o efluente sai incolor, significando que o complexo catiônico de radiotelúrio fica completamente retido na resina.

O estudo de tal retenção foi feito também por radiometria, como no caso anterior, determinando-se a porcentagem de retenção e o fator de descontaminação.

III.3 – Método Químico

Para este tipo de tratamento de resíduos radioativos, existem métodos convencionais que são mais gerais e métodos específicos para determinados radioelementos. A literatura para ambos os métodos é muito vasta, mas apesar disso, não foi encontrado nenhum procedimento específico para resíduos líquidos contendo telúrio radioativo.

Para o estudo do método químico fez-se um levantamento bibliográfico completo, pesquisando-se o Nuclear Science Abstracts (NSA), cobrindo o período 1948 – 1976. Foram encontrados apenas dois resumos^(10,20) que referenciavam tratamentos químicos específicos bem relacionados ao telúrio radioativo.

Baseado em um destes resumos⁽¹⁰⁾, foi estudado o método aqui descrito para tratamento químico específico de resíduos líquidos contendo telúrio radioativo.

O princípio em que se baseia o método é simples e consiste na precipitação do telurato de amônio em meio alcoólico. Para isto é necessário alcalinizar o resíduo, que é ácido, com hidróxido de amônio e adicionar álcool etílico para que ocorra a cristalização.

Como este processo necessita uma operação de filtração após a precipitação do telurato de amônio, fez-se um estudo prévio a "frio", isto é, com uma solução de mesmas características do efluente proveniente do processamento de ^{131}I , mas contendo ácido telúrico não irradiado.

O processamento químico⁽²⁴⁾ do ácido telúrico irradiado, para obtenção do ^{131}I , é feito assim: 80 g de H_2TeO_4 irradiado são dissolvidos em 350 ml de solução de KOH 2,5 N à temperatura de 60°C . Após isto são adicionados 90 ml de H_2O_2 130 volumes, 80 ml de H_2SO_4 3,6 M e 150 ml de H_2SO_4 concentrado.

Desta mistura o iodo é destilado e o restante é a solução residual, com o volume um pouco maior por adição de água. Esta é a água de lavagem dos frascos. O volume residual de cada processamento é de aproximadamente 1 litro.

Para os ensaios a frio, usou-se o mesmo procedimento do processamento químico para obtenção do iodo, excluindo-se a irradiação no reator. Nestes experimentos usaram-se 500 ml de solução de ácido telúrico de 80 g/l.

A seguir, procurou-se conhecer as quantidades mínimas de hidróxido de amônio e etanol, necessárias para a precipitação do telurato de amônio.

Para isto, alíquotas de 10 ml da solução de ácido telúrico não irradiado, foram tituladas com hidróxido de amônio usando-se fenolftaleína como indicador. Avaliou-se que eram necessários 5,3 ml de hidróxido de amônio concentrado para se atingir o ponto de viragem.

A estas alíquotas alcalinizadas, ia-se adicionando etanol, até que não houvesse mais precipitação do telurato de amônio. Em média eram necessários 45 ml de etanol para precipitar todo o telurato de cada alíquota alcalinizada.

Tentou-se determinar por gravimetria o rendimento da precipitação do telurato, o que foi dificultado pela interferência do sulfato de potássio que também cristalizava junto com o telurato de amônio.

Em vista disto, decidiu-se trabalhar com soluções "marcadas", isto é, adicionavam-se à solução "fria", quantidades bem determinadas do efluente radioativo líquido proveniente do processamento de ^{131}I . Assim não alterávamos a composição da solução e tínhamos a vantagem de poder determinar o rendimento da precipitação de telurato por radiometria.

Esta determinação do rendimento foi feita utilizando-se as soluções "marcadas" nas seguintes proporções em volume: 1/50; 1/14; 5; 1/9; 1/1 e também utilizando-se a solução radioativa pura.

O procedimento utilizado em laboratório foi o seguinte; a uma amostra de 10 ml de cada uma das soluções marcadas, eram adicionados 5,3 ml de hidróxido de amônio concentrado. De cada uma dessas misturas, eram retiradas alíquotas de 3 ml e transferidas para tubos de contagens. A cada uma das alíquotas de 3 ml, eram adicionados 9 ml de álcool para se conseguir a precipitação.

A seguir procede-se à filtração e o filtrado era evaporado até 3 ml e transferido para tubos de contagens. Esta evaporação era feita para que fosse mantida a mesma geometria de contagem, pois todas as contagens desde o início do estudo foram feitas com 3 ml de amostra. Normalmente era feito evaporação até menos de 3 ml e o volume completado com água, no próprio tubo de contagem.

Por contagem antes e após o tratamento eram determinados os rendimentos das precipitações de telurato de amônio, assim como os fatores de descontaminação correspondentes.

Registrava-se também o espectro de energia gama do telurato de amônio cristalizado para comprovação de que todos os radioisótopos de telúrio tinham sido efetivamente precipitados.

III.4 – Caracterização dos Resíduos Sólidos

Quanto aos resíduos sólidos, fez-se apenas espectrometria gama em amostras de tortas de dissolução e redissolução do DUS, com o objetivo de verificar se haviam quantidades significativas de urânio.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados e discutidos na mesma seqüência de itens do capítulo anterior. Primeiro aqueles obtidos com o método de troca iônica (resinas aniônica forte e catiônica forte), em seguida aqueles obtidos com o método químico.

Finalizando o capítulo, são apresentados os resultados da espectrometria gama de resíduos radioativos sólidos. São eles o precipitado do telurato de amônio de tortas de dissolução e redissolução do DUS.

IV.1 – Resultados do Método de Troca Iônica com a Resina Aniônica Forte

Tabela XX

Fatores de descontaminação e retenção de Te-VI em resina amberlite IRA-400

H_2TeO_4 (g/l)	Contagem gama total		F.D.	retenção %
	alíquota sol. carga (cpm-bg)	alíquota efluente (cpm/bg)		
4,0	183571	139010	1,3	24,3
1,0	37821	30953	1,2	18,2
0,5	26826	16214	1,6	39,5

Como se pode observar, os fatores de descontaminação são baixíssimos, portanto praticamente sem sentido do ponto de vista de tratamento de resíduos radioativos.

Em vista desses resultados insatisfatórios fizeram-se então apenas algumas determinações e não se estudou a retenção do telúrio em soluções de concentrações diferentes.

Como os ânions telurato e sulfato são retidos pela resina aniônica, a baixa retenção do telúrio deve-se à competição do íon sulfato. Resolveu-se então fazer uma separação do sulfato por simples cristalização deste em meio alcoólico, como sulfato de potássio. Para isto, procedeu-se da seguinte forma: a 5 ml da solução residual proveniente do processamento de ^{131}I , adicionaram-se 20 ml de álcool etílico. Separou-se o precipitado por filtração e o filtrado foi evaporado até 5 ml. Estes foram diluídos a 100 ml com água desionizada, resultando assim uma solução cuja concentração em H_2TeO_4 era 4 g/l.

Com esta solução 4 g/l, procedeu-se como nos casos anteriores, percolando-se na resina. O fator de descontaminação foi 1,8.

Como pode-se observar, houve apenas um pequeno aumento no fator de descontaminação. Isto, porém, não significa que a retenção tenha melhorado, pois constatou-se que há precipitação de telurato de potássio juntamente com o sulfato de potássio, o que leva a um falso aumento do fator de descontaminação.

Tendo em vista alguns dados obtidos na literatura⁽⁹⁾ sobre a retenção de Te-VI em Amberlite

IRA-400 e sobre a retenção de apenas Te-IV⁽¹⁷⁾ e não retenção de Te-VI, concluiu-se que a retenção do Te-VI é muito baixa. Serviria unicamente para fins qualitativos e não para o objetivo deste trabalho que é o de retenção quantitativa do telúrio

IV.2 – Resultados do Método de Troca Iônica com a Resina Catiônica Forte

Foram feitos alguns ensaios de complexação de telúrio com tiouréia conforme descrito em III.2.2 e outros com alterações nas quantidades de cloridrato de hidroxilamina e também da tiouréia. As alterações consistiram no aumento da quantidade de cloridrato de hidroxilamina (25 g/l) de 1 para 3 ml para verificar se haveria melhor redução de Te-VI a Te-IV; aumentou-se a tiouréia (50 g/l) de 2 para 3 ml para melhorar a formação do complexo telúrio-tiouréia em 10 ml de H₂TeO₄ (80 g/l) irradiado.

Em ambas as situações, o fator de descontaminação foi da ordem de 1,3.

Como o efluente da coluna saía incolor, observava-se que a retenção do complexo na coluna era boa, pois a solução do complexo é amarela. Então, a complexação ou a redução não estavam sendo eficientes, pois o fator de descontaminação era baixo.

Num dos ensaios em que se usavam 3 ml de NH₂OH.HCl e 3 ml de tiouréia, houve cristalização do complexo de telúrio-tiouréia. Os cristais eram de cor amarelo metálico. Foi feita a filtração e o filtrado percolado na coluna. Também neste caso, o fator de descontaminação pela resina foi 1,3.

Observou-se que adicionando tiouréia diretamente à solução de telúrio, na proporção de 2 ml (0,1 g de tiouréia) para 10 ml de solução radioativa (0,5 g de Te), obtinha-se a mesma coloração amarela característica daquelas soluções nas quais o telúrio era previamente reduzido tanto com 1 ml como com 3 ml de hidroxilamina (25 g/l).

Desta observação concluiu-se que:

- 1) a solução radioativa já apresenta telúrio na forma de telurito (TeO₃²⁻) além de telurato (TeO₄²⁻), pois houve complexação com adição direta de tiouréia, antes da redução com hidroxilamina.
- 2) a redução com hidroxilamina nas proporções estudadas não foi eficiente.

Em vista disso, resolveu-se tentar a redução a Te-VI a Te-IV usando-se 3 ml de cloridrato de hidroxilamina 100 g/l e deixar a solução a 80° – 90°C por 15 minutos em banho maria. Ao adicionar 3 ml de tiouréia (50 g/l) houve coloração amarela com formação de um pouco de pó preto e leve cristalização do complexo de telúrio. Feita a filtração e percolação do filtrado pela coluna, o fator de descontaminação relativo à resina foi 1,4.

Observou-se que o efluente, que era incolor, ao ficar de um dia para outro adquiriu leve coloração amarela e ao adicionar tiouréia a coloração se intensificou e com leve aquecimento ficava bem mais intensa, havendo ainda cristalização do complexo telúrio-tiouréia.

Desta observação concluiu-se que:

- 1) a ação redutora da hidroxilamina é lenta.
- 2) a quantidade de tiouréia assim como o tempo para complexação não foram suficientes.
- 3) a complexação é favorecida com leve aquecimento (40° – 50°C).

- 4) quando a concentração de telúrio na solução é alta, pode ocorrer a cristalização do complexo telúrio-tiouréia.

Em vista destas conclusões, decidiu-se verificar o comportamento de uma solução "marcada", isto é, 3 ml da solução de telúrio (80 g/l) radioativo foram diluídos a 15 ml, após a adição de hidroxilamina e tiouréia. Nesta preparação aumentou-se a relação tiouréia-telúrio (m/m) para 4/3.

Foram feitos alguns ensaios nestas condições e os fatores de descontaminação pela resina catiônica forte situaram-se entre 1,7 e 2,0.

Aos efluentes incolores que saíam da coluna era adicionada mais tiouréia e não havia mais complexação, significando que esta relação garantia toda a complexação do telurito.

Como o problema principal residia na ineficiência do agente redutor, o problema da cristalização do complexo telúrio – tiouréia foi deixado de lado, para se estudar uma redução mais efetiva.

Foram feitos alguns ensaios substituindo-se a hidroxilamina por ácido ascórbico, pois este, mesmo a frio, tem alto poder redutor. Porém os fatores de descontaminação, após adição de tiouréia, pela resina catiônica forte, eram da mesma ordem que os anteriores. Fez-se a redução com ácido ascórbico a quente, trabalhando-se com solução marcada a 1:80 (1 ml de solução de radiotelúrio para 80 ml de água desionizada). A 10 ml da solução marcada 1:80 adicionava-se ácido ascórbico sólido, dissolvendo-o na própria solução; que ao ser aquecida apresentava uma coloração azulada tênue. Quando se adicionava tiouréia, obtinha uma coloração amarelo esverdeada.

Desta solução amarelo esverdeada retirava-se uma alíquota de 3 ml para contagem e o restante era percolado. O efluente era homogeneizado e dele retirados 3 ml para contagem. Nestas condições obtinham-se fatores de descontaminação da ordem de 1,9.

Com a solução marcada 1:80, fizeram-se as seguintes observações:

- 1) a adição de tiouréia a frio não leva à formação visível do complexo.
- 2) com uma adição posterior de ácido ascórbico, ainda não se percebia a formação do complexo.
- 3) quando esta mistura era aquecida adquiria coloração amarela do complexo telúrio-tiouréia.
- 4) nestas condições não ocorre cristalização do complexo telúrio tiouréia.

Então concluiu-se que a redução deve ser feita a quente, mas como o fator de descontaminação não melhorou, este agente redutor também não é eficiente.

Concluiu-se portanto que o método da troca iônica em resina catiônica forte é melhor do que em resina aniônica forte mas ainda não é adequado para tratamento do resíduo radioativo líquido proveniente do processamento de ^{131}I .

IV.3 – Resultados Obtidos no Método Químico

Como pode-se observar, os resultados obtidos neste método são muito bons.

Existe uma pequena queda nos valores dos F.D. e Porcentagem de Descontaminação observada

nos dois últimos resultados da Tabela XXI; isto porque foi introduzida uma pequena modificação no procedimento.

Tabela XXI

Descontaminação de telúrio irradiado por cristalização de telurato de amônio em etanol

H ₂ TeO ₄ (g/l)	Contagem gama total		F.D.	Descontaminação (%)
	alíquota de 3 ml antes do tratamento (cpm-BG)	alíquota de 3 ml após o tratamento (cpm-BG)		
1,57	96768	296	326	99,70
1,57	95662	236	406	99,76
1,57	82989	60	1383	99,93
5,50	318540	375	849	99,89
8,00	485182	353	1374	99,93
40,00	2427581	1568	1548	99,94
80,00	148187	359	412	99,76
80,00	8977599	51123	177	99,49
80,00	6817770	36390	185	99,47

Anteriormente à modificação do processo, a adição de álcool ao resíduo já alcalinizado, era feita em 2 etapas, do seguinte modo: a uma alíquota de 3 ml da solução alcalinizada eram adicionados 5 ml de álcool, quando então ocorria a precipitação do telurato de amônio, juntamente com telurato de potássio. Este é pentahidratado e consiste de uma massa gelatinosa branca e mole; em meio alcóolico inicialmente tem aspecto oleoso e depois cristaliza⁽²¹⁾.

Então o telurato de amônio, que é um pó branco, era arrastado por esta massa oleosa e quando esta cristalizava aderindo nas paredes do copo, a solução ficava límpida. Daí, o sobrenadante límpido era separado; a ele adicionavam-se algumas gotas de NH₄OH e mais 4 ml de álcool, quando então ocorria nova precipitação. Somente então era feita a filtração e o filtrado evaporado a 3 ml para contagem.

Eliminou-se então a fase intermediária de separação do decantado, com pequeno prejuízo em descontaminação, pois anteriormente a porcentagem média de descontaminação era 99,84% e caiu para 99,45%.

IV.4 – Espectrometria Gama dos Resíduos Radioativos Sólidos

IV.4.1 – Espectro Gama do Precipitado de Telurato de Amônio

Pela espectrometria gama do precipitado de telurato de amônio verificou-se que todos os radioisótopos de telúrio que se encontravam em solução estavam presentes no precipitado.

As energias identificadas pelo espectro do precipitado de telurato de amônio são mostradas na Tabela XXII.

Como pode-se observar, na Tabela XXII não aparecem os radioisótopos ¹²¹Te, ¹²⁷Te, ¹²⁹Te,

^{131m}Te , ^{131}Te , que foram teoricamente previstos. O motivo disto é que são todos radioisótopos de meia-vida curta e o efluente usado em toda parte experimental tinha no mínimo 3 meses de decaimento.

Tabela XXII

Energias identificadas no espectro do telurato de amônio

Radioisótopo	Energia gama (Kev)
^{121m}Te	212 - 507 e 573
^{123m}Te	89(84) ⁽⁵⁾ e 159
^{125m}Te	26(27,5) ⁽⁵⁾ e 108
^{127m}Te	417
^{129m}Te	459 - 487 e 696

IV.4.2 – Espectrometria Gama das Tortas de Dissolução e Redissolução do DUS

Pela espectrometria gama das tortas de dissolução e redissolução do DUS, verificou-se que realmente não haviam quantidades significativas de urânio, pois em ambos os espectros o único pico de intensidade apreciável está na região de 90 Kev. Esta energia poderia ser do ^{235}U ou do ^{234}Th , mais provavelmente este último, visto que o teor de urânio nestes resíduos é insignificante.

Seguiu-se o decaimento radioativo de amostras de ambas as tortas, para determinação da meia-vida do radionuclídeo correspondente ao pico na região de 90 Kev. Isto é mostrado nas Tabelas XXIII e XXIV.

Fazendo-se a determinação gráfica (Figuras 7 e 8) da meia vida do radionuclídeo que está apresentando pico na região de 90 Kev, observa-se que se trata do ^{234}Th , pois o valor da meia vida encontrada foi de 28,2 dias pela Figura 7 e 25,5 dias pela Figura 8. O valor exato da meia vida do ^{234}Th é 24,1 dias. As diferenças encontradas pelas Figuras 7 e 8 se devem ao fato de serem curvas compostas de decaimento, pois nas amostras existem outros radioisótopos e no espectro gama aparecem outras energias próximas do 90 Kev, o que acarreta uma curva de decaimento composta.

Como o ^{234}Th é um radioisótopo natural de meia vida relativamente curta e evidenciado que as tortas contêm este radionuclídeo em baixas atividades, estes resíduos sólidos são eliminados por simples enterro.

Tabela XXIII

Decaimento da amostra da torta resultante da dissolução do DUS

Massa da amostra : 6 g

Energia gama seguida : 90 Kev

Intervalo de tempo (c)	Contagem líquida (cpm/6g)	Intervalo de tempo (d)	Contagem líquida (cpm/6g)
0	1257	35	549
1	1215	36	526
2	1180	37	512
3	1181	45	421
6	1079	56	345
7	1044	57	332
21	748	58	317
22	743	59	317
23	726	62	300
24	693	63	297
27	644	64	286
28	630	65	305
29	615	66	283
30	589	69	268
34	557	70	257

Tabela XXIV

Decaimento da amostra da torta de redissolução do DUS

Massa da amostra : 6 g

Energia gama seguida : 90 Kev

Intervalo de tempo (d)	Contagem líquida (cpm/6g)	Intervalo de tempo (d)	Contagem líquida (cpm/6g)
0	18243	34	7449
1	17633	35	7287
2	17236	36	7108
3	16823	37	6921
6	15553	45	5667
7	15074	56	4397
21	10375	57	4284
22	10126	58	4195
23	9876	59	4113
24	9602	62	3850
27	8912	63	3735
28	8615	64	3650
29	8403	65	3568
30	8172	66	3560

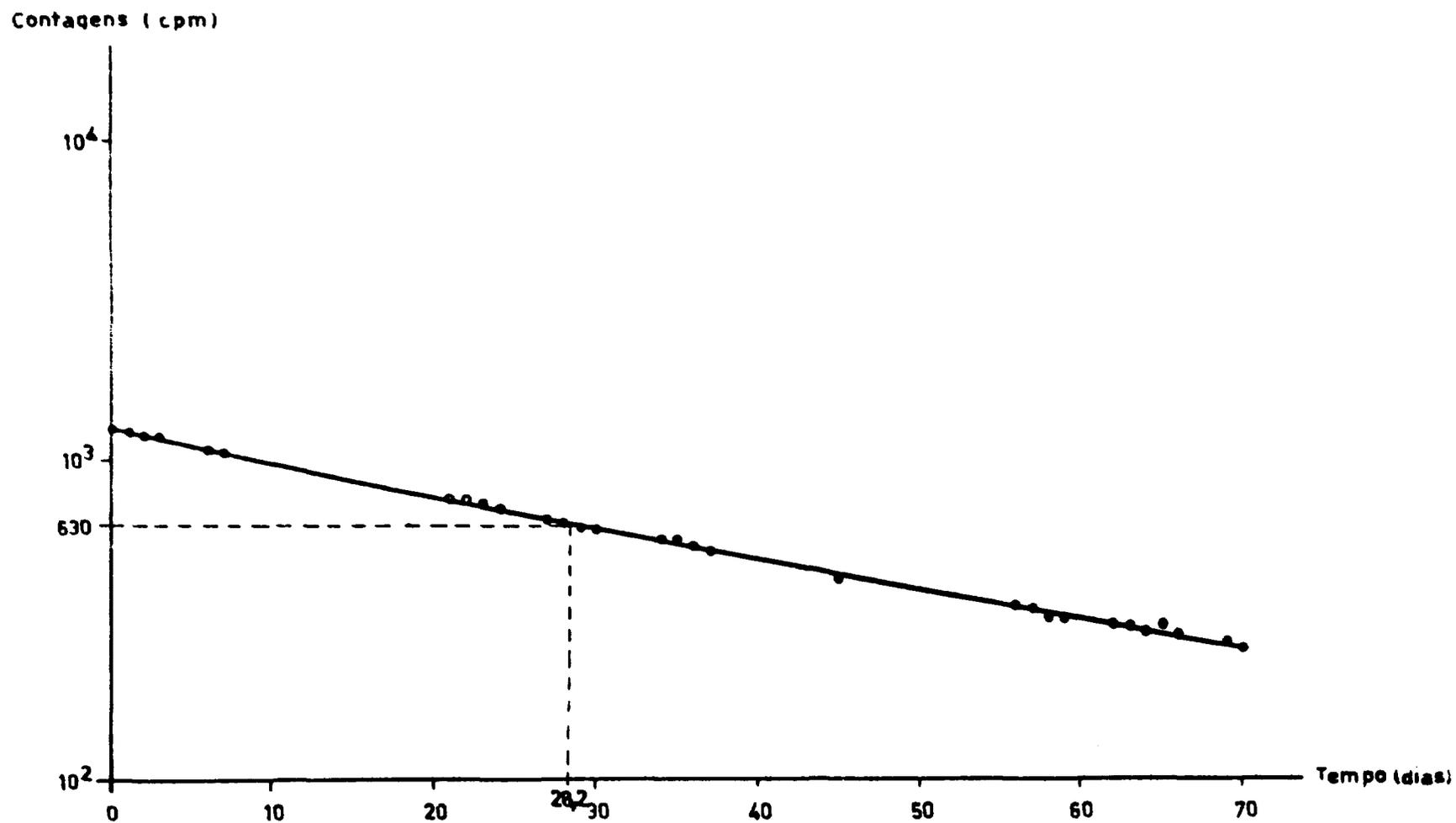


Figura 7 - Decaimento γ da torta de Dissolução do DUS - Energia de Referência : 90 KeV.

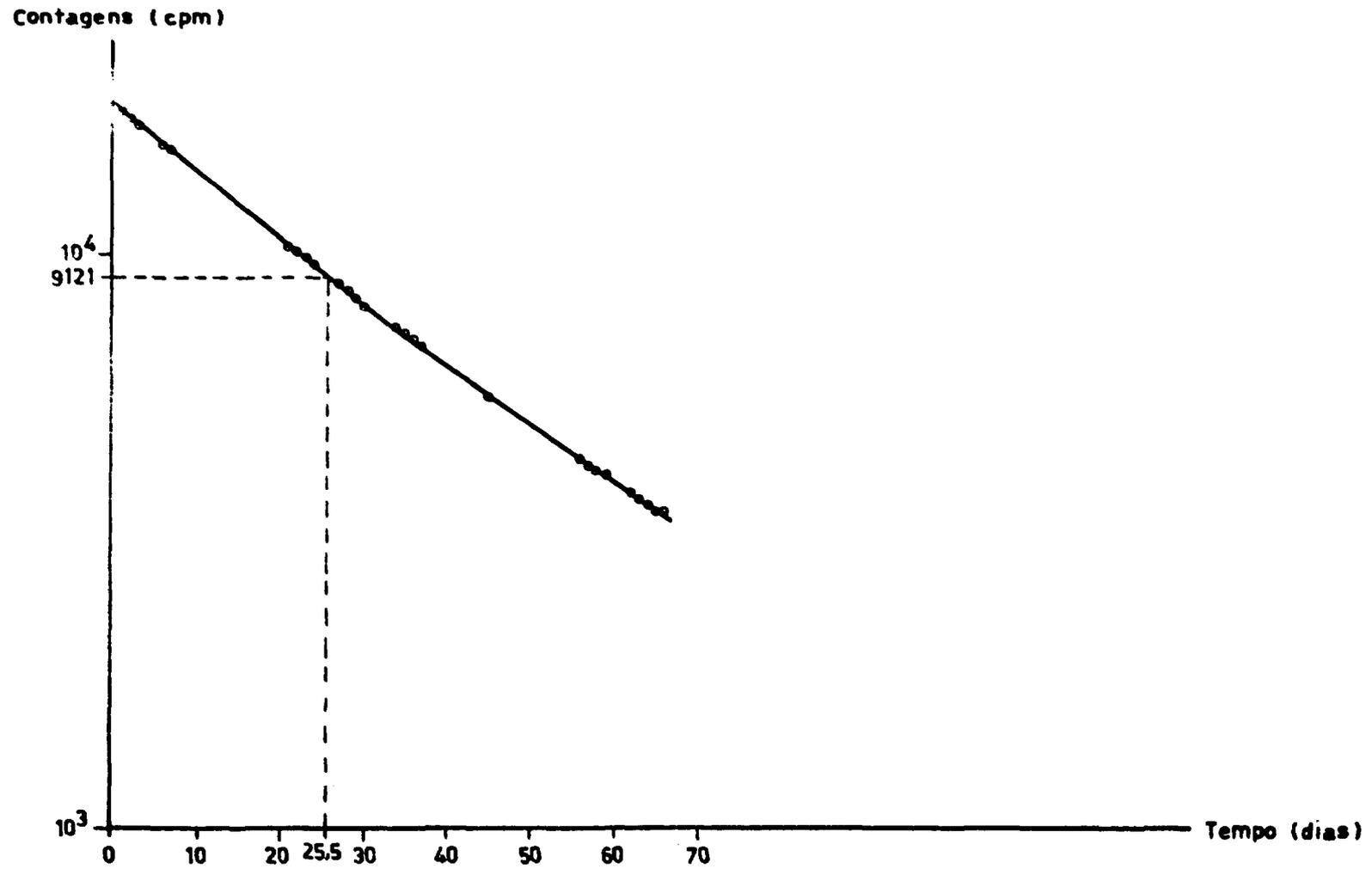


Figura 8 - Decaimento γ da torta de Redissolução do DUS - Energia de Referência : 90 KeV.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

V.1 – Resíduos Líquidos

Pelas quantidades atuais dos resíduos radioativos líquidos listados na Tabela XIII, eles podem ser eliminados após armazenamento para decaimento e posterior diluição em 10000 litros de água para liberação no esgoto, pois o armazenamento máximo será por um período de 3 meses.

O único resíduo radioativo líquido que realmente necessita de tratamento é aquele proveniente do processamento químico para obtenção do ^{131}I , pois as quantidades mensais atuais já exigem um período de armazenamento de 18 meses para decaimento e ainda diluição em 50000 litros de água, para que seja possível sua liberação no esgoto. O que acarreta a necessidade deste extenso período de armazenamento é a mistura de radiotelúrios de meias vidas longas, que estão contidos no efluente radioativo em questão.

O ^{131}I em si exigiria 3 meses de armazenamento e diluição em 10000 litros de água, para sua liberação à rede de esgotos. Portanto se enquadraria na Tabela XIII.

Do ponto de vista operacional, a técnica de troca iônica seria ideal para o caso, pois simplifica em muito o tratamento. Necessitaria apenas de 1 tanque para diluição do resíduo e uma coluna de troca iônica. O tanque coletaria os resíduos diretamente das próprias fontes e seria conectado à coluna e esta, por sua vez, à rede de esgotos.

Para se projetar este tratamento, seria necessário apenas situar a posição do tanque e dimensionar as capacidades deste e da coluna de troca iônica, de acordo com as quantidades semanais ou mensais dos resíduos radioativos a serem tratados.

Já o método químico necessitará de um reator químico completo, com camisa de refrigeração, uma vez que a técnica exige uma neutralização da solução residual, que é bem ácida, com hidróxido de amônio concentrado; após a precipitação, exige ainda a filtração, além do problema de trabalhar com um agente inflamável.

Por outro lado, o método químico oferece a vantagem de se obter telurato de amônio sólido, com o qual, em trabalhos posteriores, pode-se estudar a recristalização do ácido telúrico com vistas à sua recuperação e a viabilidade de reutilização para obtenção de ^{131}I . Este seria um estudo válido tanto pelo aspecto de tratamento de resíduos radioativos, como pelo aspecto econômico, pois em maior escala, pode-se recuperar quantidades apreciáveis de ácido telúrico.

Pelas quantidades futuras os resíduos radioativos listados na Tabela XIX, pode-se observar que com exceção do ^{51}Cr e ^{35}S , os demais poderão ser eliminados pelo procedimento de armazenamento para decaimento e posterior diluição em 10000 litros de água para liberação ao esgoto.

V.2 -- Resíduos Sólidos

Para os resíduos radioativos sólidos, a avaliação das quantidades futuras é feita pela proporcionalidade ao número de trabalhadores que manuseiam material radioativo. Admitindo-se que nos

próximos 5 anos seja duplicado o número de trabalhadores no IEA que manuseiam materiais radioativos e, conseqüentemente, as quantidades futuras de resíduos radioativos sólidos sejam duplicadas atingindo aproximadamente 50 m³/ano, mesmo assim este volume não necessita e nem justifica outras técnicas de tratamento. Poderá, portanto ser eliminado pelo procedimento atualmente utilizado, que é o de simples enterro.

V.3 – Sugestões para Trabalhos Posteriores

Além da recuperação do ácido telúrico para reirradiação e obtenção do ¹³¹I, já citado anteriormente, podemos sugerir:

- Incorporação do telurato de amônio em cimento, para fixá-lo e posterior eliminação. Neste estudo devem ser analisadas as quantidades de radioisótopos de telúrio que migram dos blocos de cimento, quando estes entram em contacto com água.
- Fixação direta do efluente radioativo líquido, em cimento, analisando de novo a migração dos radioisótopos de telúrio dos blocos de cimento.
- Fixação direta em cimento, dos demais efluentes radioativos líquidos e suas migrações dos blocos de cimento.

Convém salientar ainda que atualmente não existem problemas de resíduos radioativos com emissores alfa, que geralmente são de meia vida longa. Mas, com o programa de desenvolvimento do IEA, colocando em operação novas usinas piloto com a finalidade de dominar a tecnologia do elemento combustível, este tipo de resíduo poderá tornar-se importante e fazer com que novas considerações e estudos sejam colocados em prática.

ABSTRACT

An evaluation of present and future production of radioactive waste in several departments of the Instituto de Energia Atômica has been done. Taking into account this evaluation, the criteria for disposal and convenient treatment technique have been studied.

The most critical form of liquid radioactive waste is that of ¹³¹I processing because high concentration of radiotellurium always accompanies this form of waste. Ion Exchange and Precipitation Techniques were used to study this waste processing.

Two kinds of resins were used by the ion exchange method: the strong anionic and the strong cationic. Quantitative tellurium retention has not been attained by the ion exchange method using either resins.

The technique of precipitation of radioactive tellurium as ammonium tellurate was also used, allowing us to obtain more than 99% of tellurium removal.

The remaining radioactive wastes can be eliminated using the storage for decay criteria with further release to the sewers in the case of liquids and burial in the case of solids.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *A rapid radiochemical ion-exchange separation of iodine from tellurium: a novel radioiodine – 132 generator.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1975. (IEA-371).

2. _____ & FRANÇA JR., J. M. *Usina piloto de purificação de urânio por troca iônica em funcionamento no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1970. (IEA-219).
3. AMPHLETT, C. B. *Treatment and disposal of radioactive wastes*. Oxford, Pergamon, 1961.
4. BLANCO, R. E. et alii. *Radioactive waste management*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, nov. 1976. (IEA-Inf.53).
5. CROUTHAMEL, C. E. *Applied gamma-ray spectrometry*. 2.ed.rev. by F. ADAMS & R. DAMS. Oxford, Pergamon, 1970. (International series of monographs in analytical chemistry, v.41).
6. DOUIS, M. & ROSA, U. A new method for iodine-131 production from pile irradiated tellurium dioxide. *Energia nucl.* Milano, 8(10):623-7, 1961.
7. _____ & VALADE, J. *Une installation de préparation de radioéléments par effect Szilard-Chalmers*. Saclay, Fr. CEA, Centre d' Etudes Nucleaires, 1961. (CEA-2072).
8. FRANÇA JR, J. M. *Estudo comparativo entre os rendimentos dos processos de purificação de urânio e por extração com solvente em colunas pulsadas, na preparação de urânio nuclearmente puro*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, out. 1971. (IEA-249).
9. HICKS, H. G. et alii. *The qualitative anionic behavior of a number of metals with an ion exchange resin "Dowex 2"*. Livermore, Calif, Livermore Research Lab., Dec. 1953. (LRL-65).
10. HWANG, Y. S. & HUANG, A. I. Recovery of telluric acid from iodine-131 production liquid waste by modified alcohol precipitating method. *Hoken Butsuri*, Tokyo, 3(1):234-5, 1969.
11. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Basic safety standards for radiation protection*. Vienna, 1967. (Safety series, 9).
12. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, *The management of radioactive wastes produced by radioisotope users: technical addendum*, Vienna, 1966. (Safety series, 19).
13. _____, *Radioisotope production and quality control*. Vienna, 1971. (Technical reports series, 128).
14. _____, *Standardization of radioactive waste categories: report of a panel*. Vienna, 1970. (Technical reports series, 101).
15. KAPLAN, I. *Nuclear physics*. 2.ed. Reading, Mass., Addison Wesley, 1962.
16. KAUFMAN, W. J. et alii. *The removal of radioactive anions by water treatment*. Oak Ridge, Technical Information Service, Sep. 1951. (NYO-1571).
17. KIMURA, K. et alii. Separation of tellurite and tellurate by ion exchange. *Japan Analyst*, 1958, 7(3), 174-6 apud *Analyt. Abstr.*, Cambridge, 6(abstr.140), 1959.
18. LAUDERDALE, R. A. *The removal of radioactive isotopes from water by phosphate coagulation and flocculation process*. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1950. (ORNL - 932).
19. LIMA, F. W. et alii. *Production of carrier-free phosphorus-32 by using sulphates as material for irradiation*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1960. (IEA-37).
20. LIN, C. C. Recovery of telluric acid from ¹³¹I, production waste. *Hotsuo K'o Hsueh*, 4(3-4):81-3, 1965 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, Washington, D. C., 20:12916, 1965.

21. MELLOR, J. W. *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, v.11. London, Longmans Green, 1948.
22. NIELSCH, W. & GIEFER, L. Photometric determination of tellurium with thiourea (in German). *Z. anal. chem.* 145:347-9, 1965 apud *Chem. abstr.*, Easton, Pa., 49:10121a, 1955.
23. _____ & GIEFER, L. Photometric determination of tellurium with thiourea: revision (in German). *Z. anal. Chem.*, 155:401-6, 1957. apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 51:14477f, 1957.
24. ORTEGA ABELLAN, J. Preparación de yodo-131 libre de portador a partir de ácido telúrico irradiado con neutrones. *An. R. Soc. Fis. Quim. Ser. B*, Madrid, 60(7/8):535, 1964.
25. RETTER, H. K. & SILVA, C. P. G. *Separação do P³² a partir de enxofre irradiado*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1965. (IEA-103).
26. RODRIGUES, J. M. C. Dispersão de resíduos líquidos radioativos efluentes da produção de ¹³¹I pelo Instituto de Energia Atômica em águas da Bacia do Alto Tietê. *DAE Evta Dep. Águas e Esgotos*. São Paulo, 25(55):81 – 93, 1964.
27. RODRIGUES, J. M. C. *Waste disposal problems at the Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1965. (IEA-102).
28. SILVA, C. P. G. *Produção de Iodo-131, em reatores de pesquisa a partir de telúrio elementar*. São Paulo, 1970. (Dissertação de Mestrado).
29. _____. *Produção de radioisótopos na Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1968. (IEA-159).
30. SORDI, G. M. A. A. Health physics routine at the Instituto de Energia Atômica. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FÍSICOS EM MEDICINA, São Paulo. *Proceedings, First Latin American Conference on physics in medicine and radiation protection, February 28 – March 3, 1972*, Instituto de Energia Atômica, São Paulo. São Paulo, 1973 v.2, p.425-50.
31. WELCHER, F. J. *Organic analytical reagents*. Princeton, N. J. Van Nostrand, 1955. v.4, p.186.

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico - IEATOMICA
Telex - 011-23592 IENA BR