

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E ISOTÓPICA DE U_3Si_2 PARA
FINS FORENSES NUCLEARES**

DANIELE SCARPIM ROSA

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

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

São Paulo

2011

“Ao meu querido marido Junior e amada filha Giulia”

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por Seu amor incondicional; sem Ele não teria a capacidade da compreensão, interpretação e conhecimento de parte da ciência, Sua criação.

Minha família é o bem mais valioso que possuo, é para quem eu vivo todos os dias. Agradecer ao meu marido e filha que tão pacientemente me compreenderam ao longo de todo esse trabalho, nunca será suficiente. Por isso, a eles retribuo com o maior dom, o amor!

Ao Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, orientador e responsável não só pelo Laboratório de Caracterização Química e Isotópica - LCQI, mas por vidas! Agradeço imensamente pela orientação que como fruto, gerou esse trabalho. Agradeço pelos pacientes conselhos que grandemente contribuíram para meu crescimento pessoal e intelectual. Agradeço ainda ao amigo Dr. João Cristiano Ulrich do LCQI, pelos treinamentos, explicações, estudos e orientação proporcionados.

À Dra. Elita Urano de Carvalho Frajndlic do Centro do Combustível Nuclear – CCN, pela doação das amostras de siliceto de urânio. Agradeço também ao Msc. José Antônio Batista de Souza do CCN, por contribuir com informações técnicas da amostra em estudo e acima de tudo, pela amizade! Agradeço ainda ao Msc. Felipe B. J. Ferrufino do CCN, por realizar a técnica de picnometria de Hélio na determinação da massa específica dos compostos de urânio.

Ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais – CCTM, por disponibilizar seu laboratório para a realização da técnica de difração de raios-x, bem como na interpretação dos resultados dos compostos de urânio. Também ao Msc. Renê Ramos de Oliveira do CCTM, pela ajuda no preparo das amostras e pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli, à Msc. Ana Lucia Exner Godoy, ambos do CCTM, pela grande contribuição na interpretação dos resultados da técnica de microscopia eletrônica de varredura dos compostos de urânio. Ao Msc. Glauson Aparecido Ferreira Machado e Celso do CCTM, pela ajuda na realização da referida

técnica, pelo auxílio com as micrografias obtidas e também por operar o microscópio óptico para as amostras de urânio metálico.

Ao Dr. Olívio Pereira de Oliveira Junior do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – CTMSP, por ceder seu laboratório para a realização da técnica de *Davies & Gray* dos óxidos de urânio. Ainda, agradeço a ajuda da Msc. Inez e Msc. Sabine, ambas do CTMSP, no preparo e análises da referida técnica.

À Dra. Marycel Elena Barbosa Cotrim do Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA, por gentilmente realizar a análise de titulação potenciométrica das amostras de siliceto de urânio. Ao Msc. Mauricio Hiromitu Kakazu do CQMA, pelos pacientes momentos de explicação sobre técnicas analíticas.

Ao Dr. Demerval Leônidas Rodrigues do Centro de Radioproteção – CRP pelos valorosos esclarecimentos do processo de segurança e transporte relativos a materiais radioativos e nucleares a nível nacional.

À amiga Dra. Juliana de Sousa Azevedo pelas claras explicações e ajuda com o tratamento estatístico.

O auxílio financeiro foi fundamental para meu sustento ao longo desses anos. Agradeço a CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio na realização desse trabalho. Agradeço ainda ao IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por promover minha capacitação profissional.

Inesquecíveis momentos com os amigos na agitada Sala dos Bolsistas merecem muito mais que um simples agradecimento! Quanta alegria, desabafo, risadas, lágrimas, ânimos alterados e cumplicidade! Agradeço as boas risadas proporcionadas pelo Adriano, Ernesto, Gustavo, Isabella, João, Joãozinho, Juliana, Luciana, Márcio, Newton, Patrícia e Talita. Obrigada também ao Msc. Marcos A. Hortellani e Alder pelo companheirismo!

Obrigada pelo amor e compreensão de meus familiares, especialmente da minha mãe e minha sogra que, tão amáveis acolheram minha filha, Giulia, em todos os dias em que estive ausente. Nunca conseguirei lhes pagar ou agradecer pelo que fizeram por mim. Obrigada amigos que sempre estiveram por perto partilhando de meus anseios, medos, sonhos e alegrias!

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o címbalo que retine. Ainda que conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e não tivesse amor, nada seria.” – I Co 13:1,2.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E ISOTÓPICA DE U_3Si_2 PARA FINS FORENSES NUCLEARES

Daniele Scarpim Rosa

RESUMO

No início dos anos 90, os primeiros indícios do tráfico ilícito de materiais nucleares e radioativos foram observados principalmente na região européia. Uma década marcada por inúmeros casos de apreensão desse tipo de material. Como resultado, esses atos passaram a ser alvo de investigações criminais forenses, desenvolvendo-se a partir daí, a ciência forense nuclear. No Brasil não há registros oficiais do tráfico ilícito de material nuclear, entretanto, é amplamente conhecida a extração e o transporte ilegal de materiais geológicos radioativos, assim como a apreensão de fragmentos de materiais utilizados como blindagem de fontes radioativas. Uma das principais ferramentas utilizadas na ciência forense nuclear consiste no estabelecimento de bancos de dados de materiais nucleares. Esses documentos devem conter o maior número possível de informações sobre as características físicas, químicas e nucleares do material apreendido, permitindo a identificação de sua origem, processo de fabricação ou mesmo a idade (*age*). Assim, se estabelecem padrões de composição característicos de cada material, denominados “assinaturas químicas” (*chemical finger print*). Nesse trabalho foi adotado o protocolo forense nuclear seguindo as três etapas de avaliação sugeridas pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) na identificação da origem de Siliceto de urânio (U_3Si_2). Realizaram-se ensaios de caracterização física, química e isotópica dos materiais em estudo e compararam-se os dados com aqueles obtidos para outros compostos de urânio (Tetrafluoreto de urânio, UF_4 ; óxidos de urânio, UO_2 e U_3O_8 ; tricarbonato de amônio e uranila, TCAU) estabelecendo-se uma assinatura característica para cada um. A partir dos resultados foi possível classificar os compostos por grupos de origem, uma vez que são provenientes de diferentes processos de fabricação e/ ou origem. Demonstrou-se também a importância da criação e manutenção de um banco de dados nuclear na investigação de um evento forense nuclear.

CHEMICAL, PHYSICAL AND ISOTOPIC CHARACTERIZATION OF U_3Si_2 , FOR NUCLEAR FORENSICS PURPOSES

Daniele Scarpim Rosa

ABSTRACT

In the early 1990's, the first illicit trafficking of nuclear and radioactive materials was observed mainly in Europe. A decade marked by numerous cases of seizures of these materials. As a result, these events have become the subject of criminal forensic investigations and develop from there, nuclear forensics. In Brazil there are no illicit trafficking official records of nuclear material, however, is widely known the extraction and illegal transportation of radioactive geological materials, and the materials pieces attachment used as shielding for radioactive sources. One of the main tools used in nuclear forensics is the nuclear materials databases establishment. These documents must contain the most information as possible about the physical, chemical and nuclear material seized, allowing the identification of their origin, manufacturing process or age. Thus, it sets characteristic composition standards of each material, called "chemical signatures" (chemical finger print). In this work nuclear forensic protocol was adopted as well as the three stages of assessment suggested by International Atomic Energy Agency (IAEA) in identifying the origin of uranium silicide (U_3Si_2). Assays were performed in order to make physical, chemical and isotopic characterization of the studied materials and compared the data with those obtained for other uranium compounds (Uranium tetrafluoride, UF_4 ; uranium oxide, UO_2 and U_3O_8 ; Yellow cake) by establishing a characteristic signature for each one. Through the assays the uranium compounds were classify by origin groups, as far as they are from different manufactured process and/ or origin. It was also possible to show the importance of a nuclear forensic database during an investigation of a nuclear forensic event.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Ciência Forense Nuclear.....	19
3.2 Metodologia forense nuclear.....	21
3.3 Assinaturas químicas e radiológicas.....	23
3.4 Protocolo forense nuclear.....	24
3.5 Amostra.....	25
3.6 Medidas de radioatividade - taxa de dose.....	26
3.7 Técnica de difração de raios-x.....	27
3.8 Técnica de microscopia eletrônica de varredura.....	28
3.9 Picnometria de Hélio - determinação de massa específica (Densidade).....	29
3.10 Titulação potenciométrica (<i>Davies & Gray</i>).....	29
3.11 Determinação de impurezas.....	33
3.12 Histórico da espectrometria de massas.....	33
3.13 Espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	34
3.14 Fonte de plasma.....	35
3.15 Radiofrequência.....	37
3.16 Extração de íons.....	38
3.17 Espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivamente acoplado (HR-ICP-MS).....	39
3.18 Composição isotópica.....	39
3.19 Determinação da idade: decaimento radioativo.....	40
3.20 Banco de dados.....	42
3.21 Estudo de casos.....	42
3.22 Ciência forense nuclear no Brasil.....	51
3.23 Técnica de separação dos elementos de interesse: troca iônica.....	53
3.24 Os elementos terras raras.....	56
3.24.1 Interferências.....	58
4 MATERIAIS E MÉTODOS	60

4.1	Equipamentos.....	60
4.2	Materiais de laboratório.....	61
4.3	Reagentes.....	61
4.4	Padrões e materiais de referência.....	62
4.5	Dissolução das amostras de compostos de Urânio.....	62
4.6	Técnica de separação dos elementos de interesse.....	66
4.7	Tratamento dos dados.....	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Cenário fictício.....	68
5.2	Primeira avaliação: 24 horas.....	69
5.2.1	Taxa de dose.....	69
5.2.2	Inspeção visual.....	71
5.2.3	Massa específica – densidade.....	72
5.3	Segunda avaliação: 1 semana.....	73
5.3.1	Difração de raios-x.....	74
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	76
5.3.3	Urânio total.....	81
5.4	Terceira avaliação: 2 meses.....	82
5.4.1	Razão isotópica.....	82
5.4.2	Determinação de impurezas.....	84
5.5	Laudo Criminal do evento em estudo.....	90
5.6	Informações adicionais.....	91
5.6.1	Separação química.....	91
5.6.2	Limite de detecção.....	92
5.6.3	Resultados analíticos com incertezas associadas.....	93
	CONCLUSÕES.....	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Informações que podem ser obtidas a partir do material de análise.....	20
Tabela 2	Exemplos de assinaturas relevantes de radionuclídeos do urânio (U).....	24
Tabela 3	Sequência de técnicas e métodos para caracterização de materiais.....	25
Tabela 4	Configuração eletrônica dos elementos TR.....	58
Tabela 5	Isótopos escolhidos para medidas de razão isotópica.....	59
Tabela 6	Taxas de nível de radiação total medidas nas Amostras 1 e 2.....	69
Tabela 7	Banco de dados: Taxas de nível de radiação total.....	70
Tabela 8	Banco de dados: Inspeção visual.....	72
Tabela 9	Determinação da densidade.....	72
Tabela 10	Banco de dados: Densidade.....	73
Tabela 11	Comparação das Amostras 1 e 2 analisadas por DRX.....	75
Tabela 12	Banco de dados: Análise de DRX dos compostos de urânio.....	76
Tabela 13	Tamanho médio das partículas das Amostras 1 e 2, U_3Si_2	80
Tabela 14	Banco de dados: Tamanho médio de partículas.....	81
Tabela 15	Teores de urânio (U) das amostras de U_3Si_2	81
Tabela 16	Banco de dados: Teores de urânio.....	82
Tabela 17	Razão isotópica das amostras de U_3Si_2	83
Tabela 18	Banco de dados: Razão isotópica dos compostos de urânio.....	83
Tabela 19	Determinação de impurezas TR em U_3Si_2 (Média \pm desvio padrão).....	84
Tabela 20	Banco de dados: Determinação de impurezas TR dos compostos de urânio: TCAU, UF_4 IPEN e UF_4 CEA (Média \pm desvio padrão).....	85
Tabela 21	Banco de dados: Determinação de impurezas TR dos compostos de urânio: UO_2 , U_3O_8 NBL e U_3O_8 S49 (Média \pm desvio padrão).....	86
Tabela 22	Limites de detecção.....	93
Tabela 23	Concentração dos elementos com incertezas associadas, incerteza expandida $U(C)^a$, em: U_3Si_2 IPEN, U_3Si_2 CERCA, TCAU e UF_4 IPEN.....	95
Tabela 24	Concentração dos elementos com incertezas associadas, incerteza expandida $U(C)^a$, em: UF_4 CEA, UO_2 IPEN, U_3O_8 NBL e U_3O_8 ABACC S49.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Incidentes reportados à ITDB envolvendo roubo ou perda, 1993-2009.....	15
Figura 2	Incidentes reportados à ITDB envolvendo posse não autorizada e atividades criminais relacionadas, 1993-2009.....	16
Figura 3	Outras atividades e eventos não autorizados, 1993-2009.....	17
Figura 4	Modelo do Plano de Ação recomendado pelo ITWG.....	22
Figura 5	Fluxograma de dissolução das amostras de U_3O_8 para análise D&G.....	31
Figura 6	Fluxograma das etapas de oxirredução das amostras de U_3O_8	32
Figura 7	Representação dos principais constituintes do ICP-MS.....	35
Figura 8	Representação da tocha.....	36
Figura 9	Interface de extração do ICP-MS.....	39
Figura 10	Os primeiros radionuclídeos (Urânio-238, Tório-234, Protactínio-234, Urânio-234, Tório-230, Rádio-228 e Radônio-222) e o átomo final não radioativo na série de decaimento e meia-vida do urânio, o Chumbo-206..	41
Figura 11	Acionamento da cadeia de comando do PSE.....	52
Figura 12	Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Forense Nuclear.....	53
Figura 13	Fórmula química do Estireno.....	54
Figura 14	Polimerização do Estireno.....	54
Figura 15	Fórmula química do DVB.....	55
Figura 16	Estrutura geral da resina de PSDVB antes da incorporação dos grupos ionizados.....	55
Figura 17	Dissolução das amostras de U_3O_8 , UO_2 , UF_4 e TCAU.....	64
Figura 18	Dissolução das amostras de U_3Si_2	65
Figura 19	Metodologia empregada na separação dos elementos, sendo E os elementos existentes no Eluído, e R na Resina.....	67
Figura 20	Objeto encontrado: dois frascos contendo pó desconhecido.....	69
Figura 21	Inspeção visual das amostras 1 e 2: coloração cinza escuro.....	71
Figura 22	Difratograma da Amostra 1.....	74
Figura 23	Difratograma da Amostra 2.....	75
Figura 24	Microscopias obtidas pelo MEV das Amostras 1 e 2, respectivamente.....	77

Figura 25	Banco de dados: Micrografias obtidas por MEV de compostos de urânio: um TCAU de origem nacional, um UF ₄ de origem nacional, um UF ₄ padrão da França (CEA) e um UO ₂ de origem nacional, respectivamente.....	77
Figura 26	Banco de dados: Microscopias obtidas por MEV de compostos de urânio: um U ₃ O ₈ de origem nacional e um padrão de U ₃ O ₈ de origem americana (NBL), três U ₃ O ₈ de origem argentina (ABACC S47, S48 e S49), respectivamente.....	78
Figura 27	Histograma de distribuição do tamanho das partículas das Amostras 1 e 2 de U ₃ Si ₂	79
Figura 28	Banco de dados: Histograma de distribuição do tamanho das partículas de compostos de urânio.....	80
Figura 29	Análise de Componente Principais (PCA) das impurezas TR das Amostras 1 e 2 (U ₃ Si ₂ N e E respectivamente) e dos compostos de urânio do banco de dados.....	87
Figura 30	Análise de Agrupamento (Cluster) das impurezas TR das Amostras 1 e 2 (U ₃ Si ₂ N e E respectivamente) e dos compostos de urânio do banco de dados.....	87
Figura 31	Gráfico ternário dos compostos de urânio do banco de dados e das Amostras 1 e 2 de U ₃ Si ₂ , relacionando as impurezas Ce, La e Y.....	88
Figura 32	Gráfico ternário dos compostos de urânio: UF ₄ CEA e Amostras 1 e 2 de U ₃ Si ₂ , relacionando as impurezas Ce, La e Y.....	89
Figura 33	Curvas de eluição dos elementos terras raras.....	92
Figura 34	Diagrama de causa e efeito de cada fonte de incerteza do método.....	94

1 INTRODUÇÃO

O que aconteceria se um artefato contendo um material radioativo explodisse no centro de uma metrópole? E se grupos extremistas se apossassem de materiais nucleares? A quem interessaria o contrabando de toneladas de material geológico radioativo? E se agentes nucleares e radioativos fossem lançados no abastecimento à população de água e alimentos, com intenções terroristas? Estas e outras questões relacionadas têm sido discutidas desde os primeiros indícios do tráfico ilícito de materiais nucleares e radioativos, observados no início dos anos 90 com a separação da União Soviética; uma época marcada por diversos casos de desvio desses materiais. Naquela década, a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) registrou mais de 800 casos de tráfico ilícito de materiais nucleares, sendo os primeiros identificados na Suíça e Itália por volta de 1991, seguidos de numerosos incidentes na Alemanha, República Checa, Hungria assim como em outros países da Europa Central. O problema reside no fato de que o extravio, a posse não autorizada, a circulação ou tentativa de venda destes materiais são indícios de que há procura no mercado ilegal. E nesse caso, a quem interessa esses materiais? Com que propósito são adquiridos? (AIEA, 2006; MAYER, 2007a).

Entende-se por material nuclear aqueles utilizados na tecnologia nuclear para geração de energia em reatores nucleares, produção de radioisótopos em reatores de pesquisa, por exemplo, ou mesmo artefatos nucleares. Material radioativo possui em sua estrutura elementar, compostos que emitem naturalmente, excesso de energia em forma de radiação (partículas alfa, beta ou gama). A aplicação de materiais radioativos se dá, por exemplo, no campo da medicina, em conservação de alimentos e na agricultura. Em todos os casos, quando corretamente empregados, são de grande importância para a sociedade. Entretanto, quando ultrapassam os limites toleráveis de exposição podem se tornar danosos ao ser vivo e ao meio ambiente, causando muitas vezes conseqüências irreversíveis e fatais.

A partir de 1995 a AIEA criou um banco de dados mundial, denominado: “AIEA Programa de Banco de Dados do Tráfico Ilícito” (*IAEA Illicit Trafficking Database Programme - ITDB*). Esse banco de dados reúne atualmente informações de 106 países participantes do programa, o qual detém dados estatísticos dos incidentes ocorridos com materiais nucleares nesses países. Dessa maneira, as ocorrências sobre o desvio, perda ou

tráfico ilícito desses materiais ficaram centralizadas de modo a fornecer informações confiáveis nos processos de investigação e em seu rastreamento.

Os ataques terroristas ocorridos ao *World Trade Center*, Nova York, Estados Unidos da América em 11 de setembro de 2001, estabeleceram um novo paradigma para os especialistas em segurança. Dentre os diversos cenários possíveis, um deles em especial, tornou-se o foco de grande preocupação: a possibilidade de atentados em grande escala com o uso de materiais nucleares. Até aquele momento, bilhões de dólares vinham sendo majoritariamente investidos na segurança física de instalações nucleares uma vez que a doutrina de segurança nuclear estava dirigida a um ataque físico ou mesmo um ato de sabotagem a uma instalação nuclear com o propósito de liberação de material radioativo no meio ambiente e ao roubo ou desvio de material nuclear durante o transporte ou armazenamento nessas instalações. Este cenário, embora extremamente perigoso, tem definido uma área de contenção e reação das forças de segurança. Atentados terroristas, ao contrário, geralmente ocorrem de forma indiscriminada e em locais públicos aumentando os danos ao meio ambiente e os riscos à população (AIEA, 2001).

De modo a combater atividades terroristas e em resposta aos ataques de 11 de setembro de 2001, em outubro de 2001 o presidente George W. Bush anunciou o estabelecimento do Escritório de Segurança Nacional (*Office of Homeland Security - OHS*) com a missão de coordenar os esforços de segurança interna. Visando consolidar as organizações setoriais do executivo relacionadas aos esforços de segurança, em novembro de 2002 foi decretado o chamado “Ato de Segurança Nacional de 2002” (*Homeland Security Act of 2002*), e criado o Departamento de Segurança Nacional (*Department of Homeland Security - DHS*). Em abril de 2005 foi criado o Escritório Nacional de Detecção Nuclear (*Domestic Nuclear Detection Office - DNDO*) com objetivo específico em tratar da questão nuclear aperfeiçoando a capacidade da Nação em detectar e reportar casos não autorizados de importação, processamento, estocagem, entrega ou transporte de material nuclear ou radioativo (Department of Homeland Security, 2007, 2008a, 2008b, 2009).

Apesar de todas as iniciativas para minimizar o contrabando de materiais nucleares ou radioativos, até 31 de dezembro de 2009 a AIEA confirmou um total de 1.773 incidentes reportados envolvendo esse tipo de material. Entre estes 1.290 foram confirmados sendo 351 relativos à perda ou roubo e 870 envolvem outras atividades e eventos não autorizados. Nos 69 casos restantes, as informações relatadas não foram suficientes para determinar a categoria do incidente (AIEA, 2010).

O roubo de materiais nucleares ou radioativos indica que há uma demanda clara por esse tipo de material. A quantidade total de transações realizadas com sucesso não é conhecida, mas acredita-se que o ganho financeiro seja o principal incentivo por trás destes eventos. A maioria dos casos reportados envolvem fontes radioativas utilizadas na área médica, contendo isótopos de meia vida relativamente longa, como ^{192}Ir , ^{137}Cs e ^{241}Am (AIEA, 2010).

Segundo dados da AIEA, FIG.1, o número de incidentes envolvendo roubo ou perda de materiais nucleares ou radioativos cresceu a partir dos anos 90 havendo uma queda a partir do ano de 2003.

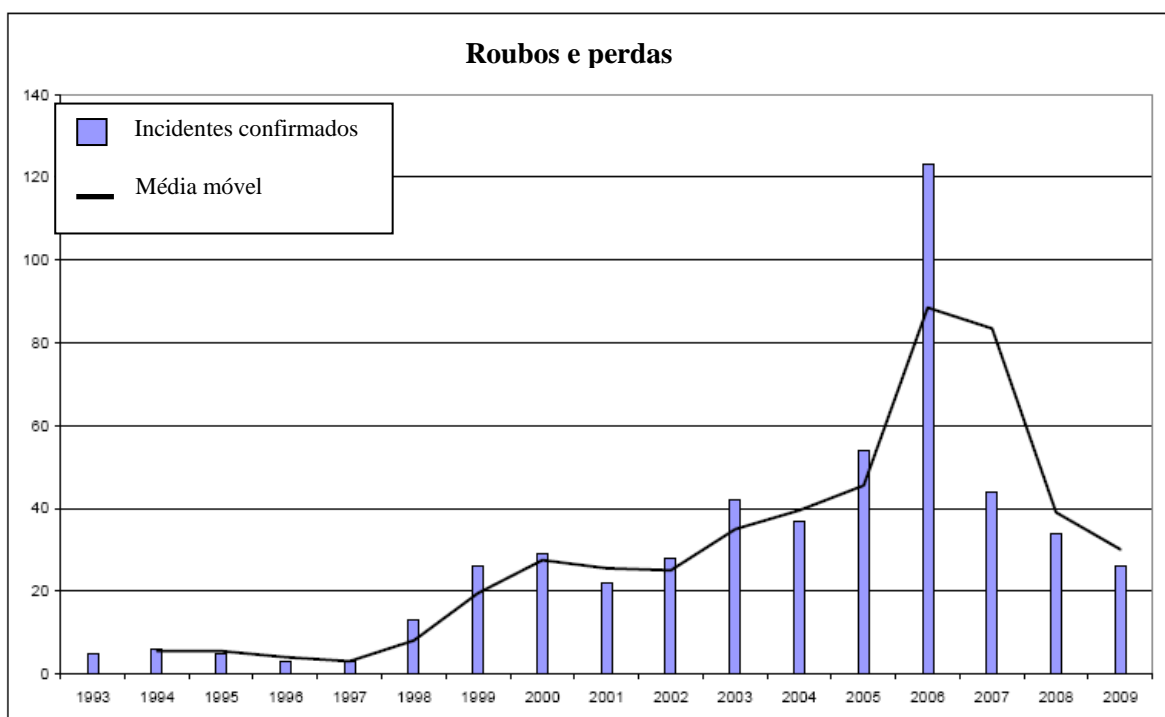


FIGURA 1– Incidentes reportados à ITDB envolvendo roubo ou perda, 1993-2009 (AIEA, 2010)

A posse não autorizada de materiais nucleares, e atividades criminais relacionadas apresentou seu maior registro no início dos anos 90. Com base nesse dado o número de incidentes reportados manteve-se relativamente constante, havendo uma queda expressiva apenas no ano de 2009, como observado na FIG.2 (IAEA, 2010).

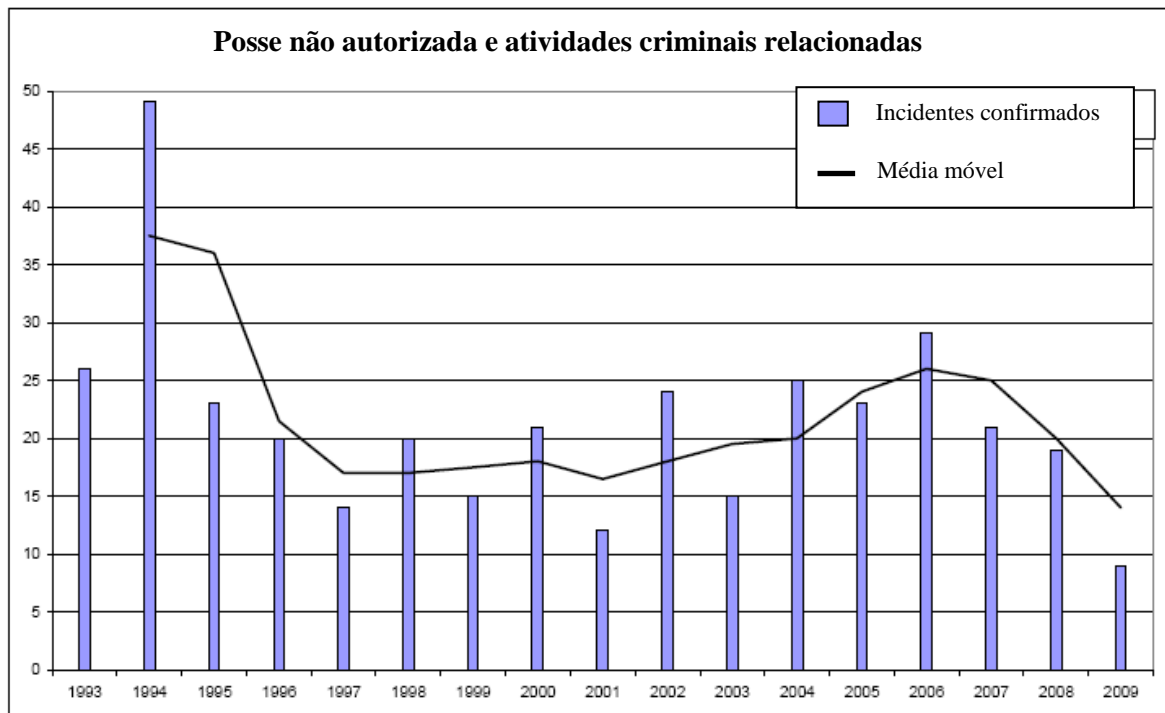


FIGURA 2 – Incidentes reportados à ITDB envolvendo posse não autorizada e atividades criminais relacionadas, 1993-2009 (AIEA, 2010)

A AIEA ainda classifica um terceiro grupo que consiste de fontes radioativas não controladas, que são descartadas de maneira inadequada e reutilizadas em fundições clandestinas. Esse tipo de ocorrência revela uma deficiência nos sistemas de segurança e descarte adequado desses materiais. A FIG. 3 apresenta esses dados (AIEA, 2010).

Mais recentemente, em 16 de fevereiro de 2010 o presidente dos Estados Unidos, Barack Hussein Obama assinou a lei H.R. 730, denominada “Ciência Forense Nuclear e Ato de Atribuição” (*Nuclear Forensics and Attribution Act*) que busca, entre outras coisas, agregar esforços ao Departamento de Segurança Nacional para desenvolver capacidades forenses nucleares, a fim de permitir a atribuição da fonte do material nuclear. As principais disposições do Ato estão focadas na necessidade dos Estados Unidos em expandir acordos internacionais para cooperação forense e ainda, definir as responsabilidades do DNDO nas áreas da ciência forense nuclear. Somado a isso, ainda no início de 2010 o presidente Obama anunciou que solicitaria ao Congresso a aprovação de um significativo aumento no ano fiscal de 2011, destinado a Administração Nacional de Seguridade Nuclear (*National Nuclear Security Administration - NNSA*) para iniciar uma melhoria em sua infra-estrutura (OXFORD, 2010; GOVTRACK, 2010).

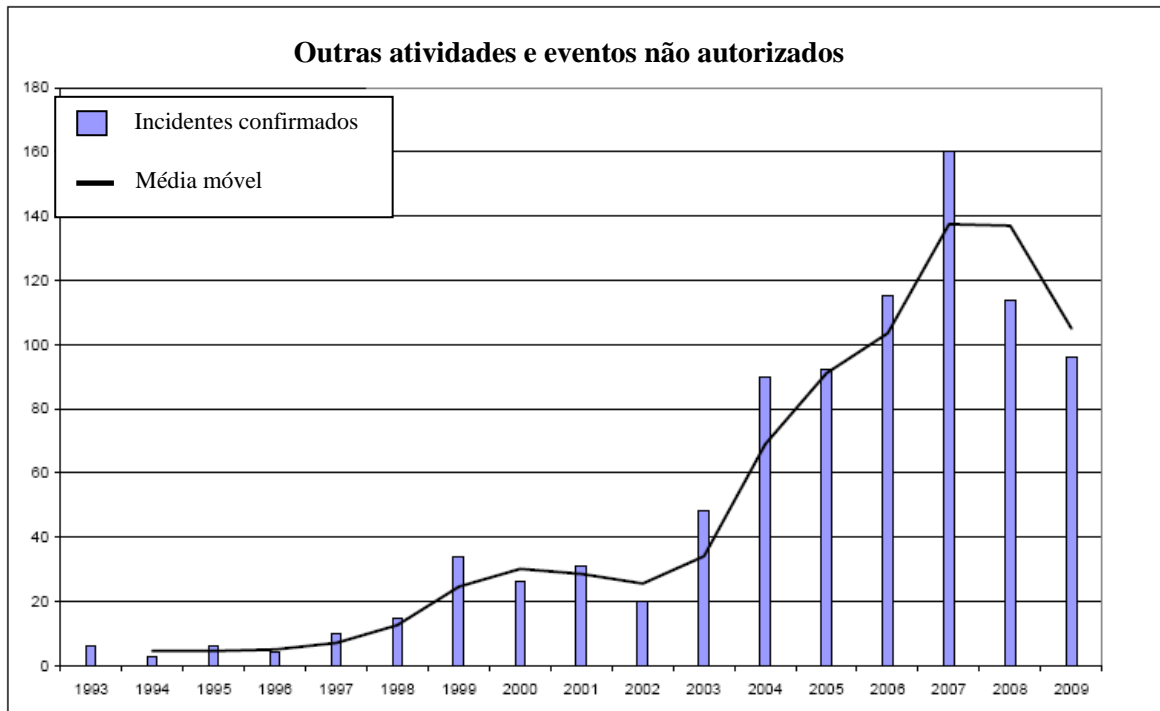


FIGURA 3– Outras atividades e eventos não autorizados, 1993-2009 (AIEA, 2010)

Apesar de todos os esforços em fornecer as nações um guia consolidado de ações e resposta a incidentes envolvendo a interdição de materiais nucleares ou radioativos, o número de incidentes reportados à AIEA aumentou nos últimos 18 anos, cabendo a cada Estado a responsabilidade sob a manutenção de um sistema de controle e rastreamento desses materiais.

2 OBJETIVOS

Avaliar a capacidade da Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Forense Nuclear atuar numa investigação forense nuclear, por meio de um exercício envolvendo a apreensão de um material nuclear desconhecido. Comprovar a necessidade de um banco de dados nuclear durante uma investigação. Realizar a caracterização química, física e isotópica de siliceto de urânio.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ciência forense nuclear

Atribui-se o início da ciência forense nuclear o ano de 1944 quando as forças armadas da União Soviética realizaram a primeira tentativa de detecção na atmosfera do ^{133}Xe físsil, mas sem sucesso. Sendo o ^{133}Xe um indicador da fissão de urânio e reprocessamento do combustível nuclear, seria possível obter informações da situação do programa nuclear da Alemanha naquele momento. Anos mais tarde, em 1949, a Alemanha iniciou efetivamente a coleta de partículas em suspensão na atmosfera com o objetivo de monitoração do programa nuclear soviético. Como consequência, a primeira amostra coletada em 3 de setembro de 1949 resultou na determinação exata do horário de detonação da primeira arma nuclear soviética teste, chamada “Joe 1”. Desse modo, pode-se dizer que nesse período realizaram-se as primeiras medições radioquímicas investigativas, e esta metodologia foi aprimorada no decorrer dos anos, e aplicada essencialmente no recolhimento de informações confidenciais (MAYER, 2009).

No entanto, apenas no início dos anos 90 a expressão “Ciência Forense Nuclear” foi criada a partir das primeiras apreensões de material nuclear interceptadas pelo tráfico ilícito. Assim como a ciência forense clássica, a investigação forense nuclear está igualmente embasada na coleta de informações científicas por meio de evidências para efeitos de procedimento legal. No entanto, há diferenças nos objetivos de ambas as investigações (MAYER, 2009).

A ciência forense clássica está diretamente envolvida na estrutura forense nuclear, assim como os especialistas de diversas áreas do conhecimento, como engenheiros, físicos, químicos, investigadores e policiais. Esses especialistas devem reunir suas habilidades de modo a desenvolverem uma interpretação única dentro de uma cadeia de ações num caso forense nuclear. A ciência forense nuclear tem como objetivos primordiais: a detecção do material nuclear, sua caracterização no que cerne à proveniência, e a atribuição da fonte detentora legal. A identificação da origem e a intenção de uso desses materiais podem ser obtidas por meio de informações inerentes ao material nuclear, as quais são observadas em sua composição isotópica e elementar,

na análise de impurezas, aparência física e micro-estrutural, e idade do material. Portanto, podem-se criar melhores atribuições de segurança, medidas de proteção no local do furto ou desvio, evitando novos furtos ou desvios (WALLENIOUS, 2006).

Somado aos esforços da geração dessa nova ciência, em 1996 criou-se um grupo técnico com o objetivo de estabelecer um fórum de colaboração científica, em apoio às ações nacionais de combate ao tráfico ilícito de materiais nucleares e substâncias radioativas (*Nuclear Smuggling International Technical Working Group - ITWG*). Seguindo as normas do Grupo de Peritos do G8 *Non-Proliferation Experts Group, NPEG*, o ITWG visa contribuir com os países membros no desenvolvimento forense nuclear. Em 2006, a AIEA criou um manual técnico de referência em apoio a esta ciência, descrevendo as principais medidas a serem tomadas diante do tráfico ilícito de materiais nucleares. Com conceitos fundamentados e uma linguagem acessível, esse guia pôde promover a informação no processo de investigação forense nuclear, contribuindo para sua correta interpretação (AIEA, 2006).

A TAB.1 apresenta as técnicas para caracterização de materiais nucleares.

TABELA 1 – Informações que podem ser obtidas a partir do material de análise

Parâmetros	Informação	Técnica analítica
Aparência	Tipo do material (pó)	Microscopia eletrônica de varredura
Composição isotópica	Aplicação de uso; Tipo de reator	Espectrometria de massas
Estrutura atômica	Estrutura cristalina; Processo de produção	Difração de raios-x
Impurezas	Localização geográfica	Espectrometria de massas
Idade	Data de produção	Espectrometria de massas

De modo a dar suporte ao estabelecimento da ciência forense nuclear no Brasil, em 2007 a AIEA aprovou o projeto intitulado “Implementação de Procedimentos e Técnicas para Investigação Forense Nuclear” (SARKIS, 2007), cujos objetivos são: revisar e atualizar procedimentos e métodos físicos, químicos e de caracterização isotópica de materiais nucleares no Brasil; demonstrar a fidelidade dos procedimentos desenvolvidos por meio da análise de materiais de referência; coletar e analisar os materiais nucleares comumente encontrados no território brasileiro e por fim, criar e implantar um banco de dados contendo

as principais informações sobre as características de materiais nucleares do Brasil, com interesse forense (AIEA, 2008).

3.2 Metodologia forense nuclear

Após a interdição de uma fonte radioativa ou de um material nuclear, e quando as respostas iniciais e operacionais indicam um possível violar da lei, a investigação forense nuclear deve ser iniciada e conseqüentemente, uma resposta tática é necessária.

Na FIG.4 é apresentado um modelo de Plano de Ação proposto pelo ITWG a ser utilizado em face de uma ameaça dessa natureza. Esse plano envolve ações de coordenadas dentre os diversos atores envolvidos na ação de resposta ao incidente, de modo a garantir a segurança física e patrimonial no local do incidente, a preservação dos testemunhos sob suspeita, bem como a condução das etapas de investigação forense clássica e nuclear.

Exceto pelas características específicas relacionadas a materiais nucleares, a base das ações da segurança nuclear é a mesma utilizada em casos de segurança clássica: prevenção, detecção e resposta. No entanto, o protocolo forense nuclear é fortemente dependente da forma de como e onde o material suspeito foi detectado, assim como as evidências do local. Todavia, no caso de um incidente real, os principais objetivos das autoridades de execução são: a redução de quaisquer riscos radiológicos; controle físico e de contenção das evidências; preservação do local do evento com o intuito de manter tanto evidências nucleares quanto tradicionais (AIEA, 2006).

Em seguida, todas as evidências coletadas são enviadas para análise num laboratório forense nuclear autorizado, altamente equipado e capaz de receber e processar tais amostras. Desse modo, o protocolo forense nuclear entra em ação (AIEA, 2006).

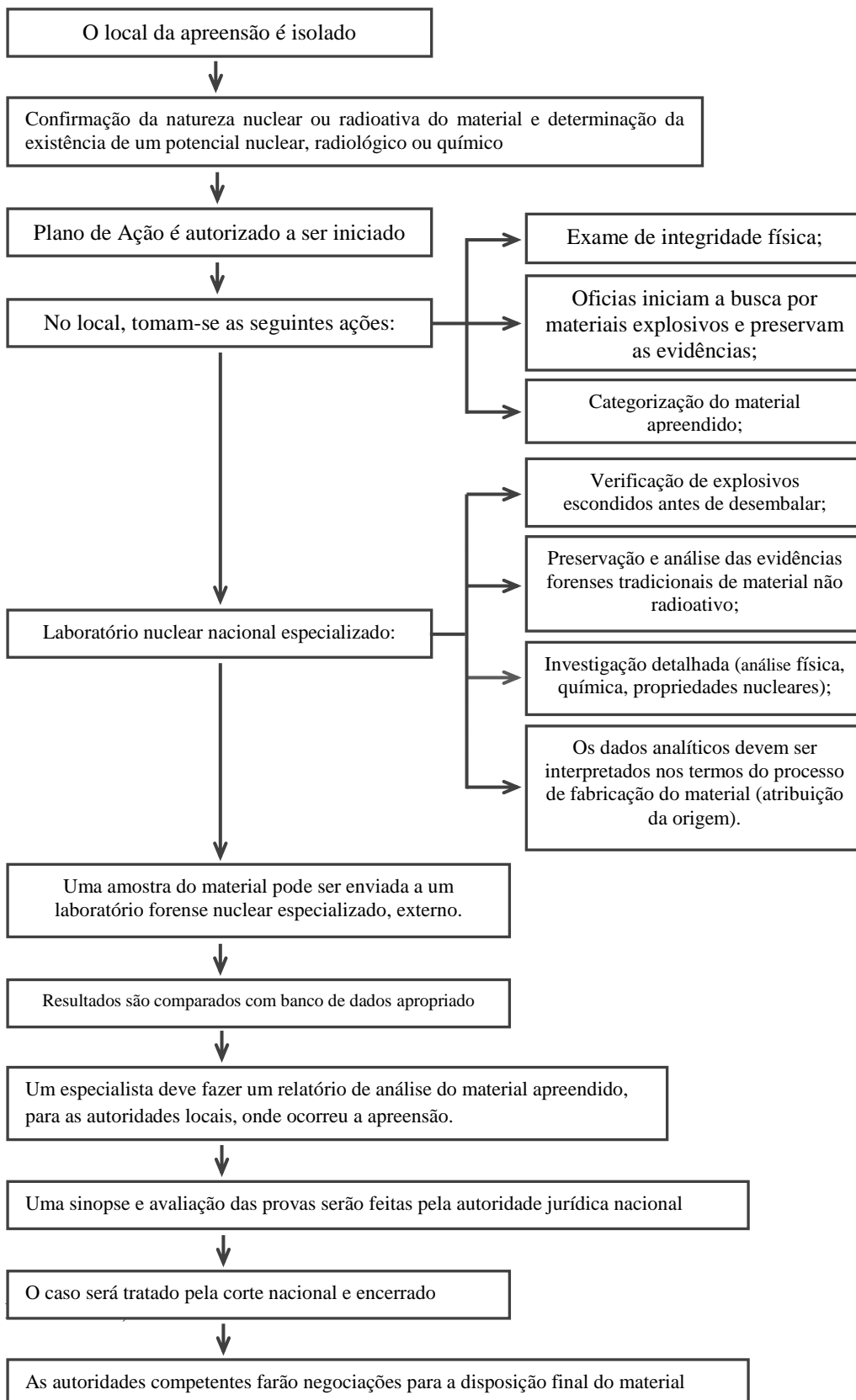


FIGURA 4 – Modelo do Plano de Ação recomendado pelo ITWG

3.3 Assinaturas químicas e radiológicas

Uma vez identificado o material, o principal objetivo da investigação forense nuclear consiste em rastrear sua origem e caminhos percorridos, desde a produção até a interdição, permitindo com isso, a identificação dos agentes responsáveis pelo desvio, daqueles interessados no desvio assim como das principais falhas no processo de segurança. Nesta visão, pode-se considerar que o sucesso da investigação forense nuclear está diretamente relacionado à informação diagnóstica inerente ao material interdito, denominada assinatura.

No âmbito da ciência forense nuclear, definem-se assinaturas as características de um dado testemunho que permitam a sua distinção, identificação de sua origem ou mesmo o estabelecimento do período no qual foi produzido. Existem três tipos de assinaturas: química, física, e radiológica. Assinaturas químicas estão relacionadas com a origem geológica ou com as fases de processamento durante as etapas de fabricação. Assinaturas físicas estão relacionadas com a utilização, manipulação ou mesmo com processos metalúrgicos. Assinaturas radiológicas trazem informações importantes referentes à origem em se tratando de minerais, a utilização do material como no caso de instrumentos clínicos ou reatores nucleares. Ainda, fornecem informações sobre o tipo de instalação nuclear onde os materiais foram produzidos ou processados, como instalações de reprocessamento e enriquecimento isotópico.

As características físicas incluem o tamanho, textura e forma dos objetos sólidos e da distribuição granulométrica de amostras de pó. As características químicas estão associadas à composição química exata ou a associação única de componentes moleculares. Assinaturas elementares estão baseadas na determinação de elementos principais que podem definir a identidade do material nuclear, e elementos ultra traços que podem ser indicativos do processo de produção. Assinaturas isotópicas são provenientes do decaimento de isótopos radioativos presentes no material, pelos quais é possível determinar sua idade. A TAB.2 apresenta algumas das assinaturas relevantes em uma amostra de urânio e quais informações podem ser obtidas.

O uso de uma dessas assinaturas ou todas simultaneamente depende do tipo de material, bem como da sua composição química e forma física. Além disso, são dependentes das evidências de radioatividade no local do crime ou apreensão. Alguns materiais nucleares possuem características isotópicas ou químicas que fornecem registros inequívocos de sua origem e processo de produção; outros materiais nucleares não. Assim, informações

específicas serão necessárias para a diferenciação desses materiais, mostrando as fontes históricas ou a semelhança no processo de produção. A assinatura, assim, pode ser identificada (AIEA, 2006).

TABELA 2 – Exemplos de assinaturas relevantes de radionuclídeos do urânio (U)

Assinatura	Informação revelada
Crescimento de isótopos filho	Data do processamento químico
Razão isotópica do U	Enriquecimento do U
Isótopos residuais	Técnicas do processo químico

3.4 Protocolo forense nuclear

No cenário forense nuclear, a avaliação de determinados parâmetros é fundamental para a decisão de medidas de emergência. Segundo a recomendação do ITWG, o protocolo forense nuclear é desenvolvido em três etapas principais, conforme descrito na TAB.3, com o intuito de prover as mais valiosas informações, o mais breve possível, dentro do processo de análise.

A primeira avaliação, em 24 horas, tem como principal objetivo a identificação de uma possível ameaça à saúde humana e ao meio ambiente, assim como em se manter a integridade dos testemunhos e das tradicionais provas forenses. A segunda avaliação, em uma semana, deve apresentar os resultados preliminares que permitam a aplicação da lei e apóiem à investigação. Estes resultados devem ser mais abrangentes, precisos e complementares àqueles previstos na primeira avaliação. A terceira avaliação, realizada no período máximo de 2 meses, está focada na conclusão da análise forense, com a atribuição potencial dos materiais, a fim de apoiar o processo legal dos criminosos envolvidos (ITWG, 2010).

A quantidade de técnicas e métodos envolvidos no processo de caracterização química, física e isotópica de materiais radioativos e nucleares durante uma investigação forense é extremamente extensa fugindo aos objetivos primários deste trabalho. Dessa forma serão descritos abaixo apenas aqueles de relevância a simulação de estudo de caso proposta neste documento.

TABELA 3 – Sequência de técnicas e métodos para caracterização de materiais

MEV: Microscópio eletrônico de varredura; **DRX:** Difração de raios-x; **MET:** Microscópio eletrônico de transmissão; **ICP-MS:** Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado; **SIMS:** Espectrometria de massas por ionização secundária; **TIMS:** Espectrometria de massas por ionização térmica; **GC-MS:** Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas; **FRX:** Fluorescência de raios-x. Titulação potenciométrica: Davies & Gray.

Técnicas/ métodos	24 horas	1 semana	2 meses
Radiológico	Atividade total estimada Taxa de dose (α , β , γ , n) Contaminação superficial		
Testes e avaliações físicas	Inspeção visual Radiografia Fotografia Massa Dimensões Microscópio óptico Densidade	DRX MEV	MET
Forense clássica	Evidências, provas da cena do crime		
Análise isotópica	Espectrometria γ Espectrometria α	Espectrometria de massas (ICP-MS, SIMS, TIMS)	Separação química
Elementar/ química		ICP-MS DRX FRX Titulação potenciométrica (Davies & Gray)	GC-MS

Fonte - IAEA, 2006

3.5 Amostra

O urânio encontra-se no estado sólido em temperatura ambiente, é um elemento metálico radioativo de massa $238,05078 \text{ g mol}^{-1}$ e número atômico 92. Sua exploração é feita a partir do mineral (ou minerais) em concentração natural na qual o urânio ocorre em proporções e condições viáveis para tal, podendo ser recuperado comercialmente dessas fontes. Sua maior abundância isotópica é o ^{238}U com 99,2836% de ocorrência; encontra-se ainda o ^{235}U com 0,7110% e ^{234}U com 0,0054%. O urânio é de grande importância na área nuclear, na qual seus óxidos e siliceto são amplamente empregados como combustível para

reatores nucleares de potência e pesquisa. Dentro das etapas do ciclo do combustível nuclear, o urânio pode ser encontrado de diversas formas, como o sal amarelo conhecido como torta amarela (*yellowcake*); como concentrado de urânio o Diuranato de amônio (DUA); em forma gasosa de Hexafluoreto de urânio (UF_6); um sal amarelo de Tricarbonato de amônio e uranila (TCAU) e, finalmente, o combustível nuclear como Dióxido de urânio (UO_2) ou Siliceto de urânio U_3Si_2 (ULRICH, 2001).

O U_3Si_2 é utilizado como composto constituinte das placas combustíveis em reatores de pesquisa. O IPEN-CNEN/SP implantou em 1998, a tecnologia de fabricação do combustível a base de U_3Si_2 , por força da necessidade de aumento da potência de seu reator IEA-R1 de 2 para 5MW. Em 2004 o IPEN-CNEN/SP obteve o primeiro lote de pó de U_3Si_2 fabricado com tecnologia nacional, dominando o “ciclo do siliceto de urânio”. Em 2005, consolidou a tecnologia de fabricação do combustível de alta densidade à base de siliceto de urânio, tendo fabricado o primeiro elemento combustível com matéria-prima e tecnologia totalmente nacionais. Este elemento combustível é utilizado no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP (IPEN-CNEN/SP, 2008).

As amostras disponíveis para realizar este trabalho são compostos de urânio, e foram fornecidas pelo Centro de Combustível Nuclear (CCN) do IPEN-CNEN/SP, que atua na área do ciclo do combustível nuclear desde sua fundação, em 1956. Há ainda padrões internacionais certificados, os quais serão submetidos à análise.

3.6 Medidas de radioatividade - taxa de dose

O fenômeno da radioatividade foi descoberto pelo físico francês Henri Becquerel em 1896, quando, realizando diversos estudos, verificou que sais de urânio emitiam radiação semelhante à dos raios-x, em busca do equilíbrio nuclear. As radiações alfa (α) e beta (β) são partículas que possuem massa, carga elétrica e velocidade. A radiação gama (γ) é um tipo de radiação eletromagnética produzida geralmente por elementos radioativos, processos subatômicos como a aniquilação de um par pósitron-elétron. Possui comprimento de onda de alguns picômetros até comprimentos mais ínfimos como 10^{-15} a 10^{-18} m. Não é uma forma de decaimento como α , β ou fissão espontânea. Não há nenhuma mudança no número ou tipo de núcleons no núcleo, sem alterações no número de massa, nêutrons ou carga. O processo é apenas a perda de energia excedente da excitação, na desintegração de isótopos radioativos, sendo um subproduto de decaimento α ou β (GILMORE, 2008).

A irradiação caracteriza-se pela exposição de um objeto ou corpo à radiação, entretanto, irradiar não significa contaminar. A contaminação radioativa se dá pela presença indesejável de um material radioativo em local onde não deveria estar gerando irradiações. Com o intuito de prevenir acidentes radiológicos e controlar o ambiente de uma instalação nuclear, criaram-se procedimentos de proteção radiológica que têm como objetivo proteger o ser humano dos efeitos nocivos da radiação ionizante, para que possa usufruir beneficentemente desse tipo de energia.

No âmbito forense nuclear, quando um material é apreendido, os esforços iniciais estão focados, sobretudo em determinar se existe uma ameaça imediata à segurança dos socorristas e dos peritos envolvidos, bem como a saúde e a segurança públicas. Num evento real, as primeiras informações usadas para categorizar a classe e os riscos potenciais decorrentes do material são esperadas dentro de um curto espaço de tempo, permitindo que os responsáveis legais possam desenvolver e conduzir a investigação, bem como formular e programar laudos técnicos. Esses dados iniciais também são necessários rapidamente, a fim de proteger a saúde humana e o bem estar dos agentes da lei, garantindo ainda a integridade dos materiais nucleares e das tradicionais evidências forenses (ITWG, 2010).

Com o uso de equipamentos apropriados, pode-se medir a taxa de dose α , β , γ , nêutrons e possível contaminação superficial. Nesse trabalho, serão realizadas medidas de atividade total como uma ferramenta na avaliação preliminar das amostras, identificando a possível presença de elementos radioativos.

3.7 Técnica de difração de raios-x

O método de difração de raios-x é de grande importância na análise micro estrutural, fornecendo informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado cristalino (detecta defeitos da ordem de até 1 mm), assim como detalhes a respeito do tamanho, perfeição e orientação dos cristais. Esta importante técnica é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos, e para determinar comprimentos e ângulos de ligação (PADILHA, 1985; ATKINS, 2001).

Os raios-x foram descobertos em 1895; vários estudos da época permitiram concluir que os raios-x propagam-se em linhas retas, tem ação sobre as emulsões fotográficas, produzem fluorescência e fosforescência em certas substâncias, não são afetados por campos elétricos e magnéticos, e possuem velocidade de propagação característica. Quando um feixe bem definido de raios-x difrata em um cristal desconhecido, a medida de um ou mais ângulos

de difração do raio emergente pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina (PADILHA, 1985; FURUSAWA, 1999).

Considerada uma das técnicas mais importantes, poderosas e mais comumente utilizadas para uma investigação inicial no âmbito forense nuclear sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas de materiais, a difração de raios-x pode em alguns casos ser útil para evidenciar processos de fabricação. É uma técnica não destrutiva, requer uma pequena quantidade de amostra, é rápida e extremamente adequada na análise preliminar na identificação de compostos.

Levaram-se as amostras à estufa a 100°C por 2 horas e deixaram-nas em dessecador de vidro por 45 minutos. Compactou-se, individualmente, cerca de 1g de cada amostra em forma de pó fino na concavidade de uma lâmina de vidro, de modo que a superfície do material estivesse plana.

Obtiveram-se os padrões de difração de raios-x dos compostos de urânio usando o difratômetro de marca Rigaku, modelo Multiflex, equipado com um anodo de cobre operado a 40kV e 20mA com $\lambda = 1,5405$. Coletaram-se os dados no intervalo $2\theta = 3^\circ - 100^\circ$ em $0,02^\circ$ passos, com $\frac{1}{2}^\circ$ de fenda divergente, $\frac{1}{2}^\circ$ na fenda de recepção e $0,3^\circ$ na fenda de dispersão. Utilizou-se o *software Crystallographica Search-Match* na interpretação dos resultados.

3.8 Técnica de microscopia eletrônica de varredura

A microscopia óptica vem sendo utilizada desde o século 17 no intuito de aumentar detalhes finos de amostras. O primeiro microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado na análise de amostras sólidas foi descrito por Zworykin *et. al*, em 1942, sendo o primeiro MEV comercializado em 1965. A microscopia eletrônica de varredura fornece informações derivadas da ação de um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra em sincronia com um tubo de raios catódicos, obtendo-se uma imagem com aparência tridimensional. Em virtude de seu desempenho em relação a outros tipos de microscópio, tornou-se um instrumento indispensável para aplicações científicas e em diversas áreas tais como engenharia, nuclear, biologia, geologia, etc. (GOODHEW, 1975).

O conhecimento de parâmetros micro estruturais, tais como a forma e tamanho de partículas, distribuição de elementos químicos, fases existentes, identificação de impurezas é de grande importância na caracterização de materiais. Sabe-se, por exemplo, que a microestrutura é determinante nas propriedades macroscópicas e está relacionada ao

processamento do material, tornando a caracterização micro estrutural um controle efetivo do processo de fabricação.

Para a análise ao MEV levaram-se as amostras à estufa a 100°C por 2 horas e deixaram-nas em dessecador de vidro por 45 minutos. Para cada amostra preparou-se espécimes do pó de urânio fixando uma dispersa e pequena quantidade de amostra numa fita adesiva dupla face afixada numa base de alumínio, recobrando-a levemente com ouro, garantindo uma boa condutividade elétrica. Utilizou-se o MEV de marca Philips modelo XL30.

3.9 Picnometria de Hélio - determinação de massa específica (Densidade)

Obteve-se a massa específica pelo método picnométrico, que se baseia na determinação do volume de uma massa conhecida de pó pelo deslocamento do gás Hélio, em função da variação de pressão. Acondicionou-se a amostra no compartimento adequado a qual sofreu uma pressão conhecida de gás; depois de estabilizada (P_1), uma válvula de expansão foi aberta liberando o gás para o compartimento de expansão, na qual ocorreu nova estabilização de pressão (P_2). Determinou-se a densidade da amostra pela equação:

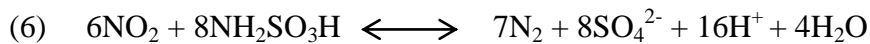
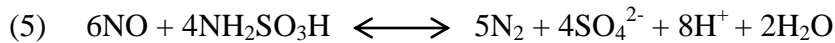
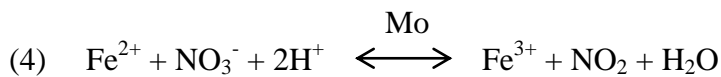
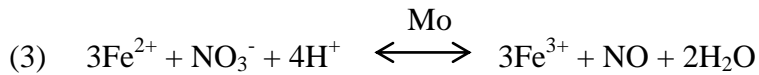
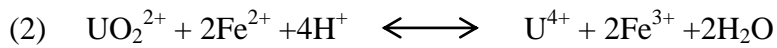
$$D = \frac{m}{\left[V_{cell} \right] - \left[\frac{V_{exp}}{(P_1/P_2) - 1} \right]} \quad (1)$$

Sendo D a densidade a ser determinada, m a massa da amostra, V_{cell} o volume do compartimento da amostra, V_{exp} o volume do compartimento de expansão, P_1 a pressão no compartimento da amostra e P_2 a pressão após a expansão do gás.

3.10 Titulação potenciométrica (Davies & Gray)

A técnica de titulação potenciométrica, também denominada técnica de *Davies & Gray* (*D&G*), é um método de análise destrutiva para a determinação quantitativa de urânio (urânio total) em amostras colhidas de praticamente qualquer ponto do ciclo do combustível nuclear. É amplamente utilizada em medições de materiais de salvaguardas nucleares. A amostra pesada é submetida à análise por titulação e o resultado é a quantidade de urânio contido na amostra, muitas vezes relatada como uma percentagem ou conteúdo em massa (ESARDA, 2008).

Publicada em 1964, essa técnica consiste na redução do urânio (VI) para urânio (IV) em meio ácido fosfórico concentrado, por meio da reação com ferro (II). O excesso de ferro (II) é oxidado seletivamente com ácido nítrico na presença de ácido sulfâmico e catalizado pelo molibdênio. O urânio (IV) é determinado pelo equilíbrio da titulação volumétrica com solução padrão de dicromato de potássio, empregando vanádio (IV) para detecção no ponto de equivalência (indicador potenciométrico). Podem-se citar as seguintes reações químicas, em meio ácido fosfórico concentrado (CANTAGALO, 1985; AIGNER, 1985):



O método foi precedido por uma análise em triplicata dos reagentes e de um padrão metálico de urânio. A FIG.5 apresenta o procedimento de dissolução das três amostras de U_3O_8 em análise também realizada em triplicata.

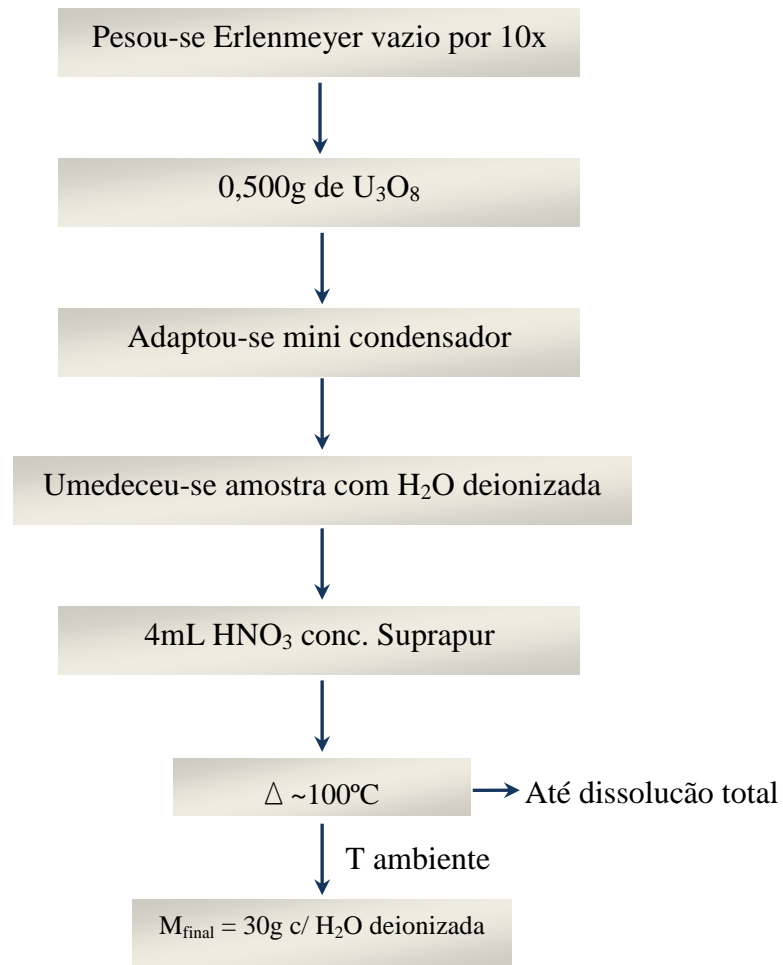


FIGURA 5 – Fluxograma de dissolução das amostras de U_3O_8 para análise D&G

Para cada amostra obteve-se uma solução de 30g de nitrato de uranila ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), retirando-se três alíquotas de 2,5g de cada solução para a etapa de oxirredução (FIG.6).

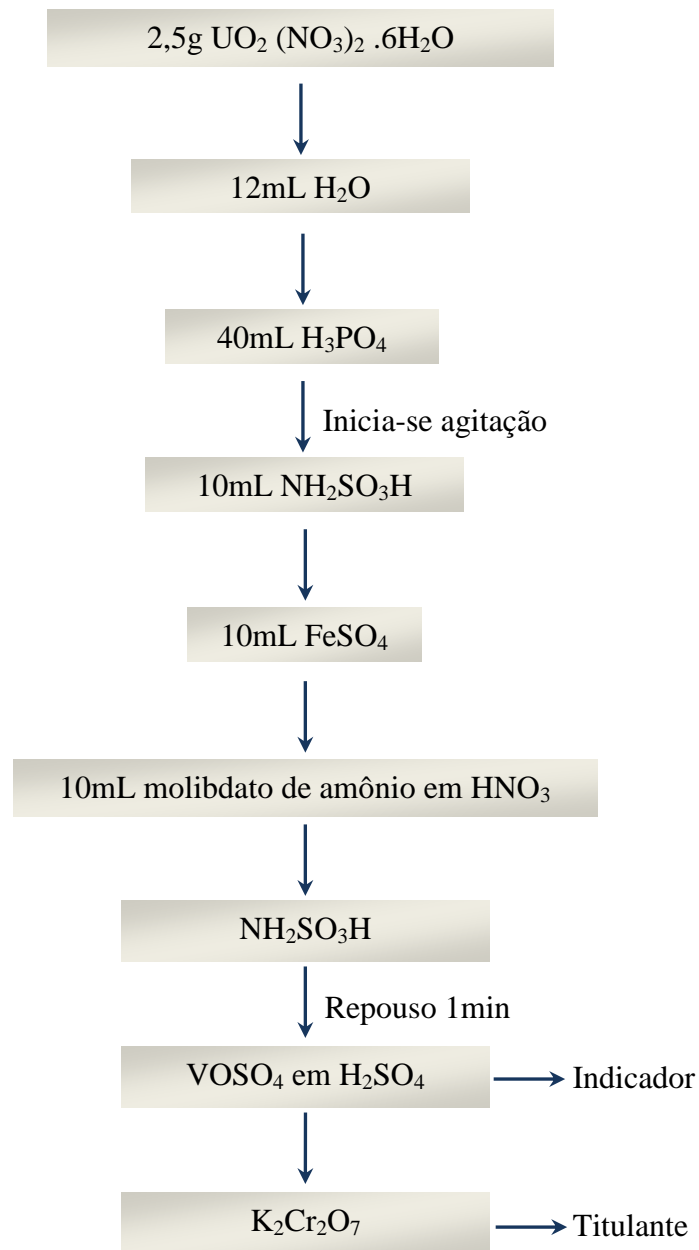


FIGURA 6 – Fluxograma das etapas de oxirredução das amostras de U_3O_8

O valor medido originalmente da titulação volumétrica é expresso em quantidade consumida de titulante no ponto final (mL). Antes do cálculo dos resultados, expressos em porcentagem de urânio natural, duas correções são aplicadas ao valor do volume nominal, as quais são relacionadas diretamente ao recipiente, realizando-se a calibração da bureta para obtenção do volume nominal (real).

3.11 Determinação de impurezas

A análise de impurezas metálicas nas amostras de compostos de urânio se dará separando-as da matriz, por meio da técnica de eluição seqüencial, em coluna de troca iônica, seguida de análise quantitativa. Como dito anteriormente, essa técnica será baseada no trabalho desenvolvido por ULRICH (2001), que verificou a eficiência de separação do urânio por meio de comparação entre o meio ácido clorídrico e ácido nítrico em resina aniônica forte, uma vez que uma considerável quantidade dos elementos presentes na matriz de urânio também forma complexos aniônicos em meio Cl^- , os quais são fixados juntamente com o urânio. Dessa maneira, para a separação dos diferentes elementos presentes aplicaram-se técnicas específicas e eficientes, obtendo-se resultados satisfatórios (ULRICH, 2001).

Depois de realizada a separação dos elementos submeteu-se as amostras ao espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivamente acoplado (HR-ICP-MS).

3.12 Histórico da espectrometria de massas

O campo de atuação da espectrometria de massas desenvolveu-se a partir do método das parábolas na análise de raios positivos, apresentado por J. J. Thomson, datado de 1913. Em 1922 F. W. Aston escreve seu primeiro livro, “Isótopos”, descrevendo os primeiros dias da espectrometria de massas e suas aplicações para análises isotópicas. Sua segunda publicação em 1933 do livro intitulado “Espectro de massas e isótopos”, revela o grande desenvolvimento que viria acontecer na seguinte década nessa área do conhecimento. Naquele momento, os poucos espectrômetros existentes eram utilizados, quase que em sua totalidade, para fins de estudos isotópicos. Desde então, surgiu uma infinidade de tipos de espectrômetros de massas sendo tão amplamente utilizados que, atualmente, sua aplicação se dá para praticamente todas as análises químicas e físicas (McDOWELL, 1963).

A capacidade de separação de íons gasosos de acordo com a razão massa/carga denomina o termo espectrometria de massas. Moléculas neutras são convertidas em íons gasosos em um gerador de íons. Esses íons, os quais foram multiplicados e possuem massa correspondente à molécula ou fragmento original, passam pela fonte de íons para o analisador de massas, onde são separados em grupos de massa/carga apropriados. Isso é alcançado pela aplicação de um campo elétrico ou magnético ou a combinação de ambos. Finalmente, esses íons chegam a um detector. Devido à grande diversidade de aplicações da espectrometria de massas, nenhum instrumento é adequado em todas as instâncias. Como consequência, podem-

se encontrar numerosas descrições de diferentes fontes de íons, analisadores de massas e detectores de íons, por exemplo; aplicações criadas no intuito de alcançar a maior abrangência possível dessa importante técnica.

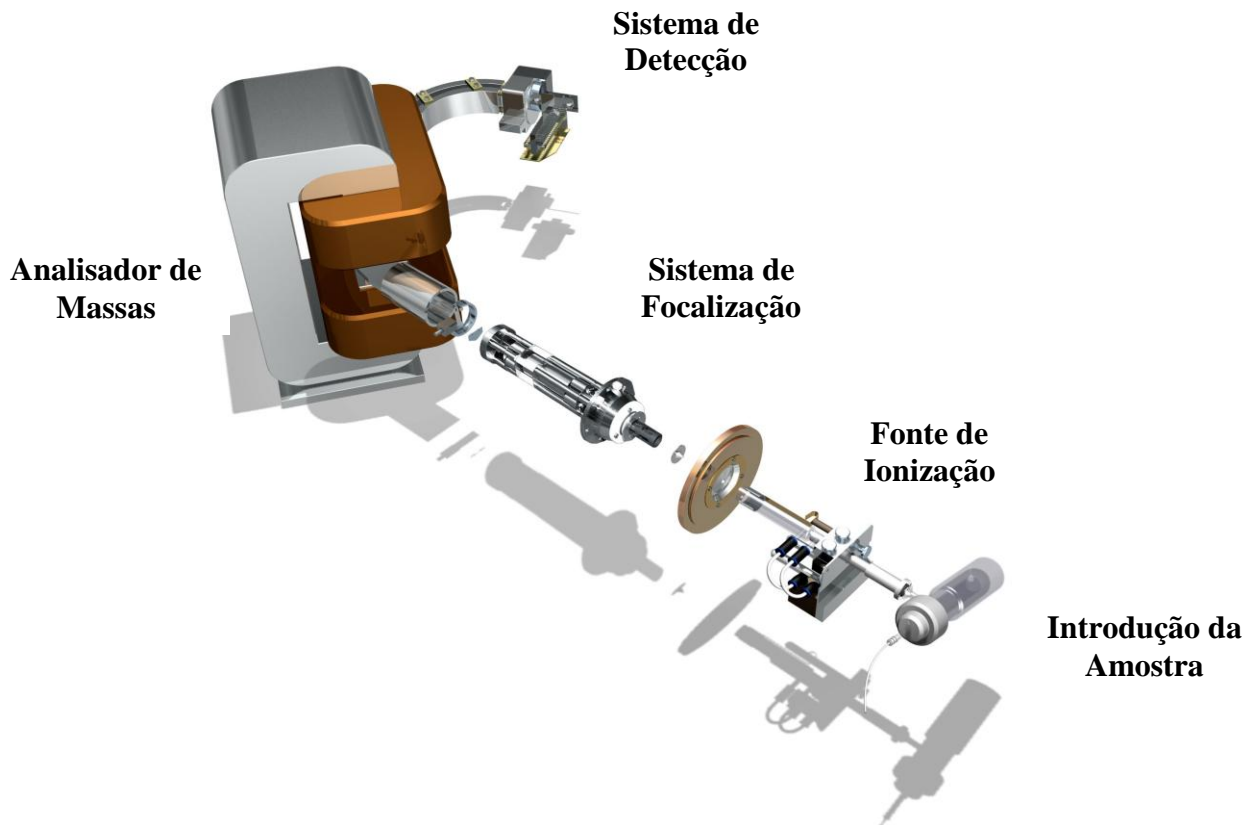
3.13 Espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICPMS)

O espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), desde sua introdução em 1961, tomou a frente no campo da espectroscopia atômica analítica, tornando-se uma importante ferramenta tanto na pesquisa fundamental quanto aplicada. O ICP é rotineiramente aplicado na determinação quantitativa da composição de elementos de uma diversidade de materiais, em muitos laboratórios ao redor do mundo. O rápido desenvolvimento e aceitação do ICP-MS são atribuídos à sua incomparável característica analítica na determinação qualitativa e quantitativa na composição de elementos traço em uma amostra (MONTASER, 1998).

Os limites de detecção na análise direta de amostras em solução estão na faixa de 1 a 100pg mL⁻¹ para a maioria dos elementos, e os instrumentos de alta resolução podem oferecer pelo menos dez vezes mais alcance no limite de detecção, sob certas condições. Esse limite de detecção é alcançado para quase todos os elementos da tabela periódica, somado a isso, as curvas de calibração são excepcionalmente lineares e cobrem uma ampla e dinâmica faixa em termos de concentração (4 a 8 ordens de magnitude). Por fim, uma característica inerente a esta técnica é a capacidade de medir razões isotópicas elementares, permitindo assim, a rotineira utilização de dados da razão isotópica e a técnica de diluição isotópica na solução e estudo de problemas analíticos (MONTASER, 1998).

Desse modo, a técnica de ICP-MS mostrou-se eficiente na análise multielementar na determinação de uma ampla faixa de concentração na mesma amostra, ampliando as possibilidades analíticas. Pode-se ainda aplicar esta técnica em diversas áreas do conhecimento, como na indústria nuclear na realização de análises: de elementos traço em matriz de urânio, na monitoração ambiental e saúde, de razão isotópica de urânio e de materiais de construção para reatores nucleares (ULRICH, 2001).

O ICP-MS é constituído por cinco partes principais, a saber: sistema de introdução de amostras, fonte de ionização, sistema de focalização, analisador de massas e detector de íons (FIG.7).



Fonte: Sarkis, J.E.S., 2007

FIGURA 7 – Representação dos principais constituintes do ICP-MS

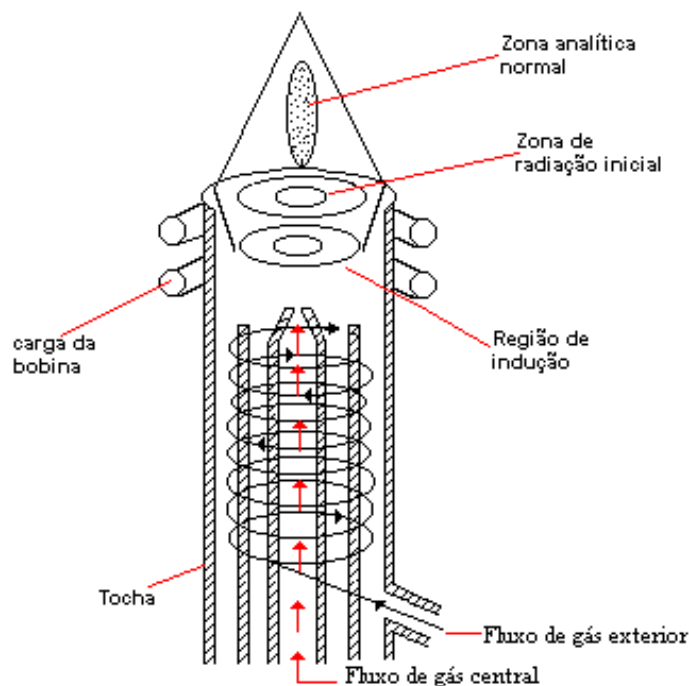
Um nebulizador direcionado a fonte de plasma é utilizado para introdução de amostras, sendo estas finamente dispersas em um plasma de argônio a uma temperatura de 6000 a 8000K. A esta temperatura 99% dos elementos são ionizados oferecendo 100% de eficiência. O plasma é formado por um gerador de radiofrequência aplicado sob um fluxo de argônio.

3.14 Fonte de plasma

A fonte de plasma de um ICP-MS é composta por uma tocha de quartzo, uma espiral de cobre, o gerador de radiofrequência e fluxo de gás argônio.

O acoplamento ou a carga da espiral de 2 a 4 voltas de um fino tubo de cobre, resfriado por água ou um fluxo de gás, é localizada na parte exterior a alguns milímetros abaixo da entrada da tocha. A corrente de radiofrequência suprida pelo gerador produz um campo magnético usualmente de 27 ou 40 MHz no sistema usado, só que dentro da tocha, o

campo encontra-se ao longo do eixo. A descarga é iniciada na tocha fria por uma faísca a partir de um espiral Tesla, a qual fornece elétrons livres para unir-se com o campo magnético. Os elétrons no plasma, em torno do campo magnético, formam linhas em órbita circular e a energia elétrica fornecida pela espiral é convertida em energia cinética dos elétrons. Em pressão atmosférica, os elétrons livres colidem com os átomos de argônio, os quais têm sua energia transferida e então o plasma é formado, representando uma descarga brilhante. Nas frequências usadas, o aparecimento de um efeito pelo aquecimento na indução por radiofrequência assegura que a maior parte da energia é acoplada da parte externa para parte interna, ou na região de indução do plasma. A FIG.8 demonstra a formação da tocha (ULRICH, 2001).



Fonte: Ulrich, J. C., 2001

FIGURA 8 - Representação da tocha

A tocha de quartzo comumente utilizada contém três tubos concêntricos pelos quais circulam o fluxo de gás refrigerante, o fluxo auxiliar e o fluxo de gás central.

O fluxo de gás exterior, designado fluxo refrigerante, protege as paredes do tubo e atua como um gás suporte do plasma principal. O segundo fluxo de gás, o qual é introduzido por um espaço próximo do primeiro e designado fluxo auxiliar, tem a função de estabilizar o plasma durante a introdução da amostra, assegurando que este seja mantido claro e limpo na

ponta do tubo injetor do capilar central, prevenindo que se desfaça. O fluxo usado depende do tipo da tocha e geometria da carga da espiral, e os valores comuns estão entre 0 e 1,5L min⁻¹. O fluxo de gás central, também chamado de injetor, nebulizador ou fluxo carregador, transporta o aerossol a partir do sistema de introdução da amostra, e permanece cerca de 1L min⁻¹. Este é suficiente, no pequeno diâmetro do tubo injetor, para produzir uma alta velocidade do jato de gás, proporcionando um resfriamento através do centro do plasma, designado canal central ou eixo (ULRICH, 2001).

O fluxo injetor de gás perfura um canal através do centro do plasma, carregando a maior parte da amostra em aerossol. O gás no centro do canal é aquecido em especial pela radiação e condução; ao passo que a temperatura na região de indução do plasma pode ser tão alta quanto 10.000 K, no canal central a temperatura cinética do gás é provavelmente entre 5.000 K e 7.000 K na extremidade da tocha (ULRICH, 2001).

A energia é acoplada, sobretudo dentro da região externa, a qual é fisicamente distinta do canal central através do qual a amostra em aerossol viaja. Esta separação física entre a região onde a energia elétrica é adicionada e a região contendo a amostra é uma razão para a suavidade das interferências físicas e químicas no ICP, se comparado com as outras fontes espectro químicas (ULRICH, 2001).

3.15 Radiofrequência

A unidade de radiofrequência (RF) é responsável pela geração do sinal de alta frequência e alta tensão (sinal de RF) necessária à geração do plasma no dispositivo do ICP-MS, denominada tocha.

O sinal de RF possui frequência de 27 ou 40 MHz e é emitido com uma potência de cerca de 2 kW. Este sinal é aplicado a uma bobina de RF localizada ao redor da tocha, cujo interior é submetido a um fluxo de gás argônio. O intenso campo eletromagnético criado pela bobina acelera os elétrons provocando colisões entre os átomos de argônio, a ionização. Dessa forma, um plasma de alta energia é gerado com uma temperatura interna maior que 6000 K. A amostra em análise é introduzida na forma de aerossol no interior do plasma sendo simultaneamente ionizada. Os íons produzidos são extraídos do plasma e direcionados ao sistema analisador do ICP-MS que, posteriormente, gerará o espectro correspondente (ULRICH, 2001).

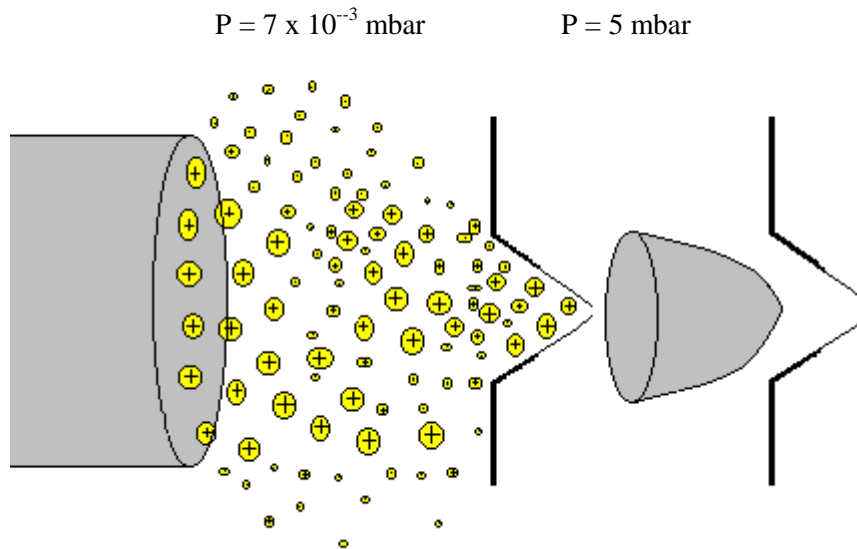
O circuito do oscilador de RF utilizado no ICP-MS é composto por um circuito eletrônico tanque (capacitor em paralelo com um indutor) que provoca ressonância na

frequência desejada. Os valores de 27 ou 40 MHz foram escolhidos de modo a casar as impedâncias da bobina de RF com a do plasma, proporcionando máxima eficiência na transmissão de energia. Usualmente, além do sinal de RF, são aplicados pulsos de alta tensão que fornecem elétrons livres ao campo eletromagnético. Isto favorece a abertura do arco que origina o plasma (ignição). Toda a rotina de ignição e extinção do plasma é controlada por meio do programa de computador que gerencia toda operação do ICP-MS, igualmente em caso de falhas (ULRICH, 2001).

3.16 Extração de íons

O feixe de íons formado na região da fonte do plasma é extraído desta região por diferença de pressão indo direto para a região de focalização. Primeiramente os íons fluem por um orifício amostrador (aproximadamente 1 mm de diâmetro em um cone frio) para dentro de um sistema de vácuo. Forma-se um jato e a sua seção central caminha em direção a um orifício de um *skimmer* (outro cone amostrador), o qual também tem aproximadamente 1 mm de diâmetro. O gás extraído contendo os íons atingem velocidades supersônicas, expandem-se na câmara de vácuo e alcançam o orifício do *skimmer* em apenas alguns microssegundos. Uma interface de extração é mostrada na FIG.9 (ULRICH, 2001).

Nesta região o feixe é acelerado, colimado e arremessado violentamente em um campo magnético onde os íons são separados de acordo com a razão massa/carga (m/z). Nesse processo ocorrem colisões entre os íons e as paredes do magneto. Ocorre também repulsão eletrostática entre eles, dessa forma alguns íons perdem energia cinética. Essa perda é compensada por nova aceleração e arremesso contra um campo elétrico (voltagem de aceleração no máximo de 8kV) normalizando as energias individuais (ULRICH, 2001).



Fonte: Ulrich, J. C., 2001

FIGURA 9 - Interface de extração do ICP-MS

Finalmente o feixe homogêneo chega ao sistema analisador que é dotado de detectores tipo copo de Faraday ou multiplicador de elétrons. A denominação deste último é devida ao fato que os íons com a mesma razão massa/carga quando atingem a superfície do detector arrancam os elétrons, que são acelerados devido à diferença de potencial e no choque com a superfície do detector, são multiplicados.

3.17 Espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivamente acoplado (HR-ICP-MS)

Um HR-ICP-MS se difere de um ICP-MS por possuir dois analisadores de massa, sendo um eletrostático e um magnético, possibilitando a resolução de milésimos de unidades de massa atômica. O feixe iônico formado passa por duas separações sucessivas, a primeira em função da razão massa/carga e a segunda em função de sua energia, fornecendo alta resolução (MONTASER, 1998).

3.18 Composição isotópica

Medidas de razão isotópica são de grande interesse em diversas áreas do conhecimento. Na área nuclear aplica-se este procedimento em várias etapas do ciclo do combustível. Tradicionalmente a técnica utilizada para medidas de razão isotópica é a

espectrofotometria de massas termo iônica. Nos últimos anos, entretanto, Furusawa H. A. *et al.* realizaram um trabalho de análise da razão isotópica do urânio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$) por meio da técnica ICP-MS, em comparação ao método comumente empregado até então. Os resultados mostraram-se satisfatórios e precisos além da sensível redução do tempo e custo de análise (FURUSAWA, 1999).

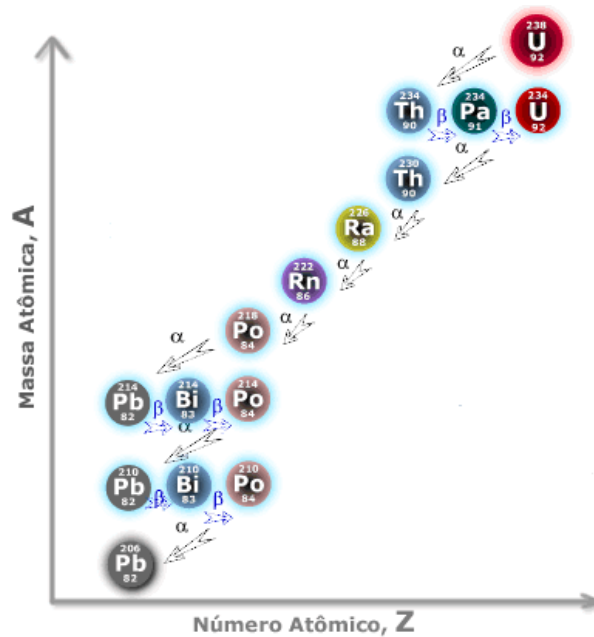
A técnica de ICP-MS é uma ferramenta que tem sido usada freqüentemente na medida de isótopos. É capaz de proporcionar resultados precisos dos isótopos menos abundantes (^{234}U), possuindo a habilidade de análise multielementar com eficiência e capaz de determinar uma ampla faixa de concentração na mesma amostra.

3.19 Determinação da idade: decaimento radioativo

Alguns tipos de átomos instáveis apresentam a propriedade de emitir energia e partículas subatômicas, o que se convencionou chamar de decaimento radioativo ou desintegração nuclear. A instabilidade dos núcleos atômicos, espontânea ou induzida, reduz, por emissão de radioatividade, a massa do material radioativo, que se transforma de forma progressiva em outra substância; o urânio é considerado um elemento que sofre tal transformação.

A velocidade de transmutação de um elemento radioativo é determinada pela constante de desintegração (ou tempo de vida), ou seja, é o valor que mede a probabilidade de um átomo radioativo sofrer uma transformação na unidade de tempo considerada. É determinada também, pelo tempo de meia-vida (semi-desintegração), definido como o tempo necessário para que uma quantidade de substância radioativa reduza sua massa à metade. A natureza probabilística da desintegração radioativa conduz à definição do conceito de meia-vida dos elementos. Os períodos de semi-desintegração oscilam entre milésimos de segundos e bilhões de anos (como nos isótopos mais estáveis do urânio e do tório). Numerosos métodos radiocronológicos têm sido desenvolvidos na determinação do desequilíbrio em séries de radionuclídeos de urânio. Muitos desses são usados no estudo de processos geológicos; o ^{230}Th demonstra ter maior vantagem na meia-vida quando removido do urânio por meio do processo químico, levando aproximadamente $5 \cdot 10^5$ anos para ganhar equilíbrio com seu parente, ^{234}U (LaMONT, 2005).

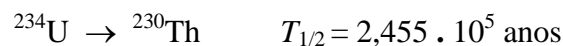
A FIG.10 a seguir demonstra a desintegração radioativa do urânio, na qual há a conversão do urânio (a partir do ^{238}U) em outros elementos, por sucessivas emissões alfa e beta:



Fonte: UFSC, 2011

FIGURA 10 – Os primeiros radionuclídeos (Urânio-238, Tório-234, Protactínio-234, Urânio-234, Tório-230, Rádio-228 e Radônio-222) e o átomo final não radioativo na série de decaimento e meia-vida do urânio, o Chumbo-206 (GILMORE, 2008)

A idade do material é importante para a identificação da data de sua produção. O decaimento radioativo dos isótopos de urânio fornece uma marcação singular inerente ao material. Esse “tempo” é repostado a zero cada vez que os produtos do decaimento são quimicamente separados do urânio.



A meia vida ($T_{1/2}$) do isótopo de urânio em questão é muito longa, portanto, o curto período entre a preparação do urânio combustível e a apreensão do material, irá gerar quantidades extremamente pequenas de nuclídeos filho. Todavia, a idade pode ser determinada a partir da razão isotópica desse “filho”; para os cálculos, usa-se a equação de decaimento radioativo e seus derivados (WALLENIUS, 2006):

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (7)$$

$$\frac{N_{U-234}}{N_{Th-230}} = \frac{N_{0,U-234} \cdot e^{-\lambda_{U-234} \cdot t}}{N_{0,U-234} - N_{0,U-234} \cdot e^{-\lambda_{Th-230} \cdot t}} \quad (8)$$

$$t = - \left[\frac{\ln (1 - R / K)}{B} \right] \quad (9)$$

Sendo R , é a proporção atômica $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$; K , atividade de proporção $\lambda_{U-234} / (\lambda_{Th-230} - \lambda_{U-234})$; B , um fator combinando o ^{234}U e ^{230}Th como constantes de decaimento $(\lambda_{Th-230} - \lambda_{U-234})$.

3.20 Banco de dados

Conforme o manual de referência forense nuclear da AIEA, uma base de dados de processos nucleares se faz imprescindível para a interpretação efetiva dos resultados laboratoriais, e age, ainda, como aplicativo de informações existentes nas fontes, métodos e origem de materiais nucleares através do mundo. Isso viabiliza a interpretação do processo em estudo, contribuindo no desenvolvimento e organização de bases que cataloguem processos nucleares, para uso forense nuclear (AIEA, 2006).

3.21 Estudo de casos

Algumas questões surgem perante o estudo de casos forenses nucleares, as quais são consideradas guia para o início do trabalho científico: Como o material chegou ao local? É proveniente de onde? Qual foi a intenção inicial de destino para esse material? Por quem foi interceptado? Por quanto tempo o material esteve perdido? Com base nessas questões, inicia-se um procedimento analítico direcionado, capaz de promover a correta interpretação dos resultados (Global Security Newswire by National Journal Group, 2008).

WALLENIOUS, M. *et al.* investigaram dois casos envolvendo o conteúdo de Pu em amostras interceptadas na Alemanha. Em maio de 1994, na cidade de Tengen, Alemanha, a polícia realizava uma busca na casa de um conhecido criminoso esperando confiscar dinheiro falso. Ao invés disso, encontrou 56g de material radioativo. A análise mostrou que o pó radioativo continha 10% em massa de Pu com ^{239}Pu enriquecido a 99,75%. Em agosto de 1994, três homens foram parados no aeroporto de Munique, Alemanha, carregando uma mala contendo 560g de óxidos de Pu e U e 210g de lítio (Li) metálico. Os óxidos consistiam

em 64,9% em massa de Pu e 21,7% em massa de U. o enriquecimento do ^{239}Pu era da mesma qualidade de ^{239}Pu empregado no uso de armas, enquanto que o U possuía um baixo enriquecimento de ^{235}U . O pedaço de Li metálico era enriquecido a 89,4% em ^6Li (WALLENIUS, 2007).

MAYER, K. *et al.* descrevem dois estudos de caso forense nuclear. Em março de 1992, o *Institute of Transuranium Elements (ITU)* analisou pela primeira vez um material nuclear apreendido: 72 cápsulas de urânio interceptadas em Augsburg, Alemanha. Os resultados levaram à identificação do material, cápsulas combustíveis de um reator russo (*Russian Type Graphite Moderated Reactor – RBMK*), com possível origem da *Ulba Metallurgy Plant* no Cazaquistão ou da cidade de Elektrostal na Rússia. Seu segundo estudo relata a apreensão de duas peças de metal radioativo encontradas em Karlsruhe, Alemanha, em fevereiro de 1997. A análise das peças de metal mostrou que eram aços inoxidáveis. A composição elementar do aço revelou que sua origem poderia ser da Europa Oriental ou Rússia. As dimensões obtidas das diferentes peças em comparação a um banco de dados confirmaram sua origem: combustível de um reator russo, BR-10, localizado na cidade de Obninsk. Ambos os casos ilustram os benefícios obtidos em análises forenses nucleares com a introdução de técnicas micro analíticas, as quais fornecem informações da composição química e isotópica das partículas, bem como de sua morfologia (MAYER, 2007b).

Em 1998 um elemento combustível nuclear foi interceptado pelas forças armadas da Itália durante uma investigação do tráfico internacional de materiais nucleares. CAPANESSI, G. *et al.* determinaram por espectrometria gama de alta resolução a composição do material indicando: elemento combustível de um reator do tipo TRIGA, ilegalmente subtraído da instalação nuclear de Kinshasa, Zaire, e introduzido no mercado ilegal internacional (CAPANESSI, 2010).

LaMONT, S. P. *et al.* utilizaram a técnica de espectrometria de massas para determinar a idade do urânio, providos de uma pequena quantidade de amostra extraída de um cilindro de urânio metálico. A análise da composição isotópica do urânio revelou ser similar à sua composição no estado natural, com indícios de que o material nunca havia sido irradiado em um reator nuclear. Ainda, calcularam a idade do urânio a partir do ingresso do ^{230}Th no decaimento radioativo do ^{234}U , supondo-se que ^{234}U e ^{238}U estavam em equilíbrio e que o ^{230}Th estava presente no momento da produção do urânio metálico. A atividade isotópica calculada do $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, revelou suas datas de produção: ^{230}Th em 1946 ± 7 e ^{238}U em 1945 ± 7 ; desse modo, a técnica empregada pode certamente ser utilizada como um método forense

nuclear para determinar a idade do urânio, mesmo com pequenas quantidades de amostra disponíveis (LaMONT, 2005).

Em exames de rotina realizados em funcionários de uma planta de reprocessamento desativada em Karlsruhe, Alemanha, em julho de 2001, Plutônio foi detectado num exame de urina de um empregado. Seu apartamento e carro também estavam contaminados, e ainda, sua namorada havia incorporado involuntariamente Am e Cs. Após ser preso, confessou que havia roubado dois objetos da planta: um frasco plástico contendo um líquido e um uniforme, os quais foram manipulados fora das instalações por aproximadamente seis meses. As amostras foram analisadas no ITU objetivando confirmar que a planta de reprocessamento em questão era realmente a fonte do material, e verificar se apenas os dois objetos foram as únicas fontes de contaminação e incorporação. Por meio da técnica de espectrometria gama, descobriu-se que o frasco plástico continha $^{238,239,241}\text{Pu}$, ^{241}Am , $^{134,137}\text{Cs}$ e ^{125}Sb . Na roupa, somado a esses elementos, encontrou-se também ^{154}Eu . A composição isotópica do Pu e U, medida por ICP-MS, foram similares em todas as amostras, apresentando as mesmas características do último combustível reprocessado antes do encerramento da atividade da planta (WALLENIS, 2007).

Alexander Litvinenko foi um ex-oficial do Serviço Federal de Segurança russo (FSB e KGB), que deixou de ser processado na Rússia por receber asilo político no Reino Unido. No dia 1º de novembro de 2006, Litvinenko adoeceu repentinamente, e nesse mesmo dia havia conhecido dois ex-oficiais da KGB, Andrei Lugovoi e Dmitri Kovtun. Litvinenko foi hospitalizado, entrando óbito em 23 de novembro de 2006. Pouco depois de sua morte, a Agência de Proteção a Saúde britânica (HPA) afirmou que os testes confirmaram haver uma quantidade significativa do radionuclídeo Polônio-210 (^{210}Po) em seu corpo. Mais tarde descobriu-se que o veneno estava na xícara de chá de Litvinenko, e as pessoas que tiveram contato com a vítima também podem ter sido expostas à radiação (JORDAN, 2006).

Por meio dos sintomas apresentados por Litvinenko, estimou-se que a quantidade de ^{210}Po administrada foi de aproximadamente 2GBq, cerca de 10µg do radionuclídeo, representando 200 vezes mais que a dose letal para ingestão (cerca de 50ng). Os vestígios de radioatividade encontrados sugeriram que Litvinenko ingeriu Po enquanto que Lugovoi e Kovtun o manipularam diretamente. Rapidamente uma equipe de cientistas investigou a extensão da contaminação por Po e constatou que o ônibus em que Litvinenko viajou até chegar ao hotel em que se hospedou não apresentou sinais de radioatividade; no entanto, grandes quantidades foram encontradas no hotel, na casa da ex-sogra, em vários objetos da

casa da ex-mulher além de uma trilha que envolve centenas de pessoas e dezenas de localidades. Antes de sua morte, Litvinenko confessou que liderou uma ação de contrabando de material nuclear na Rússia, um traslado ilegal para Zurique, na Suíça, em 2000. Conforme relatos médicos, o assassinato de Litvinenko representa um marco sinistro na história: o início de uma era de terrorismo nuclear (JORDAN, 2006; BAILEY, 2007; KIRCHNER, 2007).

MAYER, K., do *European Commission's Institute for Transuranium Elements*, caracterizou 14 cápsulas de Urânio encontradas no jardim de uma casa na cidade de Lauenforde, Alemanha, em 22 de fevereiro de 2007. Após uma série de análises, provou-se que o urânio era puro, indicando sua unidade de produção; as cápsulas eram numeradas e apresentavam uma geometria particular, fornecendo a informação do tipo de reator o qual seriam introduzidos; em todas as 14 cápsulas havia imperfeições, indicando que foram descartadas sem uso. A comparação das informações obtidas nesse estudo de caso, com as informações contidas no banco de dados do Instituto sobre cápsulas combustíveis de urânio, capacitaram os investigadores na identificação da origem do material: uma fabricação alemã de combustível nuclear, operada pela indústria Siemens, e o desvio teria ocorrido no momento em que o controle de qualidade rejeitou as cápsulas, as quais foram produzidas no início de 1991 (Global Security Newswire by National Journal Group, 2008).

VARGA, Z. *et al.* realizaram em 2007 um estudo com três cápsulas de óxido de urânio confiscadas na Hungria, compostas por diferentes porcentagens de ^{235}U , sendo a amostra 1 urânio empobrecido, amostra 2 urânio natural e amostra 3 urânio pouco enriquecido. Pelo método destrutivo, aplicando-se a técnica de espectrometria de massas de setor magnético com plasma indutivamente acoplado (ICP-SFMS), determinou-se a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, razão atômica medida do $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, a idade e a data de produção dos materiais: amostra 1, agosto de 1993 \pm 12 meses; amostra 2, julho de 1989 \pm 10 meses; amostra 3 setembro de 1991 \pm 12 meses. A data de produção pôde também ser determinada pelo método não destrutivo, acoplado-se diretamente um laser ao ICP-SFMS. Apesar de possuir precisão inferior ao método destrutivo, a incerteza na data de produção é geralmente aceita para fins forenses nucleares (VARGA, 2007).

Outro parâmetro para investigação forense nuclear é a variação da composição isotópica de chumbo (Pb) em minérios de urânio e em compostos de urânio conhecidos como torta amarela (*yellow cakes*), em nível de ultra-traços. SVEDKAUSKAITE-LeGORE, J. *et al.* determinaram a composição isotópica de traços de Pb contidos nesses materiais de duas minas australianas para impressão digital isotópica, por meio da técnica de ICP-MS. Um grupo de

amostras apresentou composição isotópica de Pb similar ao Pb natural, indicando que a composição isotópica dessas amostras é ligeiramente afetada pelos isótopos de Pb formados no decaimento do urânio. Por outro lado, a pequena contribuição de isótopos de Pb radiogênicos demonstra que esse minério possui baixas concentrações de urânio. Outro grupo de amostras revela pequenas quantidades de ^{204}Pb , sendo um indicativo de baixa concentração de Pb natural ou alta concentração de urânio. Em apenas uma amostra a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são similares, o que pode estar relacionado a idade de ambas as minas ou ao processo tecnológico empregado na produção dos compostos de urânio (SVEDKAUSKAITE-LeGORE, 2007).

STEFÁNKA, Z. *et al.* demonstraram, por meio da técnica de espectrometria de massas de setor magnético com plasma indutivamente acoplado por ablação a laser (LA-ICP-SFMS), a aplicação para uma rápida caracterização de duas cápsulas de óxido de urânio apreendidas na Hungria, sendo uma cápsula com baixo teor de urânio enriquecido e outra de urânio natural. As composições isotópicas das amostras foram determinadas por espectrometria gama de alta resolução e LA-ICP-SFMS, encontrando-se a composição isotópica para urânio natural assim como a referendada em literatura. Esse resultado, somado a adicionais investigações nuclear forenses, como caracterização física, determinação de impurezas, microestrutura e data de produção, indicou que o material foi produzido pelo reator tipo CANDU, sendo este o único reator operado com urânio natural como combustível. A amostra com baixo enriquecimento de urânio indicou que o material foi fabricado a partir de urânio reprocessado; a data obtida pela composição isotópica sugere ser do tipo RBMK-1000. Apesar da incerteza na medida de razão isotópica pela técnica de LA-ICP-SFMS ser consideravelmente maior que a via úmida, esta se mostrou aceitável para propósitos forenses nucleares além de reduzir sensivelmente o tempo de análise (STEFÁNKA, 2008).

Com o objetivo de aperfeiçoar o tempo de análise dentro de um protocolo forense nuclear, BÜRGER, S. *et al.* estabeleceram um protocolo que permite um rápido rastreamento de materiais sólidos nucleares ou enriquecidos isotopicamente, por meio da técnica de ICP-MS por tempo de voo com introdução de amostras por ablação a laser. Urânio natural e urânio empobrecido da mina Topsham foram distinguidos entre si por meio de medidas isotópicas, bem como o Pb natural e Pb isotopicamente enriquecido com assinaturas comparáveis ao urânio natural versus urânio enriquecido, das amostras de padrões certificados de Pb metálico e Zircaloy. Apesar da técnica empregada apresentar menor sensibilidade e precisão que o método de análise por via úmida, a redução do tempo no preparo da amostra e a minimização do potencial de contaminação devido à manipulação mostraram-se vantajosas, permitindo

numa análise forense nuclear, o cumprimento do prazo para entrega dos resultados (BÜRGER, 2009).

A possibilidade do emprego de um dispositivo de dispersão radiológica (DDR) em eventos terroristas, conhecido como “bomba suja”, tem sido nos últimos anos, supervalorizado no mundo da mídia e ganhado atenção especial em pesquisas científicas. A fonte selada de ^{137}Ce , na forma CsCl por exemplo, é utilizada para esterilização, radiografia industrial e em experimentos de irradiação na agricultura. Outro exemplo de material DDR é o combustível utilizado em reatores nucleares ou subprodutos do reprocessamento do combustível (SOMMERS, 2009).

SOMMERS, J. *et al.*, por meio da técnica de ICP-MS, determinaram a idade de fontes de CsCl fabricadas em 25 de outubro de 1965 pela *Nuclear Corporation Data* e em 1997 pela *Amersham*, amostras de sal irradiado datadas de 12 anos e combustível do *Argonne National Laboratory-West* removido do reator há aproximadamente 25 anos. ^{137}Cs é um produto da fissão do ^{235}U e ^{239}Pu que possui meia vida de aproximadamente 30 anos. O ^{137}Cs decai para o isótopo estável ^{137}Ba , sendo este melhor detectado por ICP-MS. Por meio da razão $^{137}\text{Ba}/^{137}\text{Cs}$, concluiu-se que as datas desde a purificação do ^{137}Cs eram de 456 meses para a primeira fonte, de $10,91 \pm 0,2$ anos para a segunda fonte, 11,9 anos para a amostra de sal e de 26 anos para o combustível; resultados consistentes com as datas conhecidas das amostras em estudo (SOMMERS, 2009).

Cita-se também, a importante aplicação da determinação de terras raras em materiais nucleares presentes em diferentes concentrações, mesmo em nível de traços. Suas medidas são utilizadas no controle de qualidade e desenvolvimento de materiais do combustível nuclear, determinação de queima por meio da análise isotópica do neodímio, ou na investigação forense nuclear de materiais ilícitos encontrados ou apreendidos. Nesse sentido, VARGA, Z. *et al.* validaram a análise de material de referência de compostos de urânio para fins forenses nucleares, por meio da separação cromatográfica de terras raras seguida da técnica de espectrometria de massas de setor magnético com plasma indutivamente acoplado (ICP-SFMS) sem separação química. O método desenvolvido mostrou-se rápido na separação química das terras raras fazendo uso de quantidades reduzidas de amostra devido à pré-concentração; recuperação acima de 94% sem fracionamento químico; menor quantidade consumida de reagentes bem como de resíduos gerados se comparado a outros métodos; decréscimo de ruído de fundo proveniente de reagentes químicos; pode ser empregado na

determinação de terras raras de outros tipos de materiais e combustível nuclear devido à retenção do Pu na resina em estudo (VARGA, 2009).

O Brasil é um dos países participantes do programa criado pela IAEA, porém, não há registros oficiais do tráfico ilícito de material nuclear no país. No entanto, é mundialmente conhecida a contaminação por fonte radioativa decorrida de um furto, no ano de 1987 na região central de Goiânia. A contaminação teve início quando um aparelho utilizado em radioterapias foi furtado das antigas instalações do Instituto Goiano de Radioterapia. A fonte de céσιο contida no equipamento foi rompida para o reaproveitamento do chumbo, expondo ao ambiente 19,26g de cloreto de céσιο (CsCl); por sua característica higroscópica, o CsCl facilmente impregnou-se interna e externamente em organismos vivos e em todo tipo de matéria, deixando um rastro de contaminação afetando seriamente centenas de vidas. A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) monitorou 112.800 pessoas, identificando a contaminação de 271; dessas, 28 apresentaram lesões por radiação, das quais 20 foram hospitalizadas sendo 4 levadas a óbito (AIEA, 1988).

Igualmente, é a extração e o transporte ilegal, especialmente no extremo norte brasileiro, de materiais geológicos radioativos, por exemplo, torianita, assim como a apreensão de fragmentos de materiais utilizados como blindagem de fontes radioativas. A torianita é um minério denso, escuro, radioativo, de alto valor estratégico, rico em três materiais utilizados pela indústria nuclear: Urânio, Tório e Chumbo-208 (^{208}Pb), além de quantidades expressivas dos elementos terras raras. Encontrada nas margens de um afluente do rio Araguari, na região central do Amapá dentro da floresta amazônica. Enquanto o minério usado pelo Brasil na produção de combustível nuclear possui 0,3% de urânio, a torianita possui uma concentração de 7% a 10%. A torianita é dos minérios que fazem do Brasil a maior reserva de tório conhecida no mundo, segundo os dados da AIEA. De acordo com um relatório de 2007 da AIEA as reservas brasileiras são superiores a 600 mil toneladas.

Os primeiros registros de apreensão de torianita no Estado do Amapá datam da década de 1980, e em 2004 a Polícia Federal iniciou as investigações sobre uma quadrilha que atuava naquela região; desde então, anualmente a Polícia Federal vêm apreendendo toneladas desse material. Recentemente, Sarkis J. E. S. estabeleceu a assinatura química desse mineral garantindo a sua identificação em caso de apreensão, em qualquer parte do mundo. Em janeiro de 2010 há registros de dois casos relativos ao tráfico e transporte ilícito de materiais radioativos. A apreensão feita pela Polícia Civil do Amapá de 450 kg de uraninita, material

radioativo com alto teor de urânio utilizado na fabricação de armas nucleares (Jornal A Folha de São Paulo, 2008; Globo, 2010; SARKIS, 2007).

Dois casos nacionais recentemente reportados estão relacionados com a questão nuclear no país. A apreensão em janeiro de 2010 feita pela Polícia Civil do Amapá de 450kg de uraninita, material radioativo com alto teor de urânio utilizado na fabricação de armas nucleares. Ainda, a apreensão realizada pela Polícia Rodoviária Federal na BR-376 em Marialva, noroeste do estado do Paraná, de seis galões plásticos contendo Tecnécio-99m (^{99m}Tc) transportado de forma ilegal no bagageiro de um ônibus de Foz do Iguaçu para o Rio de Janeiro. O material estava acondicionado de maneira segura, em galões lacrados e identificados com o símbolo de material radiativo, mas o transporte era irregular. Material desta natureza precisa ser transportado em um veículo sinalizado. O material foi levado para São Paulo, não pertencia a nenhum passageiro e nem à empresa de ônibus (O Diário do Norte do Paraná, 2010).

Outro motivo de preocupação são os relatos sobre a sabotagem de alimentos civis que foram relatados ao longo da história. De acordo com o Guia de ameaças terroristas de Alimentos da Organização Mundial da Saúde (OMS), a contaminação deliberada de alimentos por agentes perigosos pode ocorrer em muitos pontos no sistema de produção de alimentos, dependendo do alimento, do tipo de agente e da população-alvo. Há mais de duas décadas, Estados-membros da OMS na Suíça expressaram preocupações sobre a possibilidade de que agentes biológicos, químicos e/ou materiais radionucleares (BQRN) pudessem ser deliberadamente usados para prejudicar a população civil (World Health Organization, 2008).

Alguns casos documentados podem ser citados, como um surto de infecção por *S. typhimurium*, em 1985, afetando 170.000 pessoas, causado por contaminação de leite pasteurizado em um laticínio nos Estados Unidos da América. Talvez o maior incidente com doenças transmitidas por meio de alimentos contaminados aconteceu em 1991, com um surto de hepatite. Associados ao consumo de moluscos em Xangai, na China, afetou cerca de 300.000 pessoas. A contaminação de sorvete pasteurizado líquido, que foi transportado como pré-mistura em caminhões-tanque causou a doença em 224.000 pessoas em 41 estados dos Estados Unidos da América em 1994, causando um surto de *S. enteritidis*. Em 1996, cerca de 8.000 crianças no Japão ficaram doentes sendo algumas levadas a óbito em virtude da *Escherichia coli*, infecção a partir de brotos de rabanete contaminados na merenda escolar (World Health Organization, 2008).

Da mesma forma é a contaminação dos alimentos por agentes químicos como pesticidas, micotoxinas, metais e outros produtos químicos altamente tóxicos, como o cianeto. Em um incidente muito sério, mais de 800 pessoas morreram e cerca de 20.000 ficaram feridas, muitas permanentemente, por um agente químico presente no óleo de cozinha vendido na Espanha em 1981. Em 1985 nos Estados Unidos da América, 1.373 pessoas relataram ficar doentes após consumirem melancia cultivada em solo tratado quimicamente. Além de doença e morte serem considerados o maior impacto potencial de alimentos ou água contaminada sobre a saúde humana a partir de atos deliberados de sabotagem, outros aspectos podem ser considerados, como o impacto econômico e comercial, o impacto nos serviços de saúde pública, social e implicações políticas (World Health Organization, 2008).

Conseqüentemente considera-se a possibilidade de que terroristas, criminosos e outros grupos antissociais possam minar a segurança no fornecimento de alimentos. Em maio de 2002, a 55ª Assembleia Mundial da Saúde (*World Health Assembly – WHA*) adotou a resolução WHA 55.16 a qual expressa tal preocupação. Em dezembro de 2002, a OMS publicou “Ameaças terroristas à alimentação”, um guia primeiramente focado para políticos de governos nacionais, recebendo posteriormente efetivas sugestões dos governantes, da indústria alimentícia e dos consumidores. Em junho de 2007, o Regulamento Sanitário Internacional foi revisado e entrou em vigor para os Estados membros da OMS (World Health Organization, 2008).

De acordo com Mohtadi, H. *et al.*, a partir de outubro de 2006, a Base de Conhecimento sobre Terrorismo relatou 56 ataques envolvendo agentes BQRN. Por meio de um estudo estatístico, concluiu que a probabilidade de um evento por tais agentes levando a 5.000 causalidades é entre 0,1 e 0,3; no entanto, o período de recorrência de tais ataques tem decrescido anualmente. Determinaram ainda a probabilidade de ocorrência destes eventos e até o ano de 2025, um ataque conduzindo a 5.000 vítimas seria esperado ocorrer a cada 20 meses. Finalmente concluíram que os grandes eventos terroristas são mais presumíveis de ocorrer por meio de fontes BQRN, que por meio de fontes convencionais (MOHTADI, 2009).

Assim como as informações catalogadas de materiais nucleares do *European Commission’s Institute for Transuranium Elements* foram fundamentais na interpretação dos resultados obtidos no estudo do caso anteriormente relatado, o estabelecimento de um banco de dados desses materiais é uma das principais ferramentas encontradas na ciência forense nuclear. Esses documentos devem conter o maior número possível de informações sobre as características físicas, químicas e nucleares do material apreendido, permitindo a identificação

de sua origem, processo de fabricação ou mesmo a idade (*age*). Assim, se estabelece padrões de composição característicos de cada material, denominado “assinaturas químicas” (*chemical finger print*). Nesse contexto, a química forense nuclear desempenha um importante papel, em especial no estabelecimento das assinaturas químicas desses materiais.

3.22 Ciência forense nuclear no Brasil

No Brasil, quando de uma emergência na área forense nuclear, segue-se o Plano de Ação desenvolvido pelo Serviço de Radioproteção (SRP) do IPEN-CNEN/SP. O SRP está inserido dentro do IPEN-CNEN/SP para tratar de incidentes / acidentes radiológicos do estado de São Paulo e outras localidades como Minas Gerais, bem como o recolhimento de material geológico radioativo na região norte do país, com concessão da CNEN. Denominado Serviço de Averiguação de Emergência (SAO), segue o Plano Setorial de Emergência (PSE) criado pela CNEN. Uma ação primária do PSE é a centralização da coordenação e atendimentos de resposta às emergências, o qual conseqüentemente formalizará a integração dos órgãos da CNEN. Ainda, tornará igualitário o procedimento pertinente com o intuito de aperfeiçoar o uso de recursos humanos, equipamentos e materiais disponíveis. Para alcançar os objetivos do PSE a CNEN dispõe da seguinte estrutura (RODRIGUES, 1997):

- Junta Superior de Emergência;
- Junta Diretora de Emergência;
- Grupo de Emergência (GREME);
- Sistema de Averiguação de Ocorrências (SAO);
- Serviço de Proteção Radiológica e Atendimento a Emergências (SEPRAE);
- Gerência de Reatores (GEDRE);
- Gerência de Instalações Nucleares (GEDIN);
- Equipes de Atendimento Externo (EAEx);
- Equipe de Suporte Administrativo e Logístico (ESAL).

A FIG.11 ilustra a cadeia de comando adotada durante situações potenciais reais de emergência que envolva radiações ionizantes, assim como o acionamento de acordo com as necessidades de resposta ditadas pela natureza e a gravidade da situação.

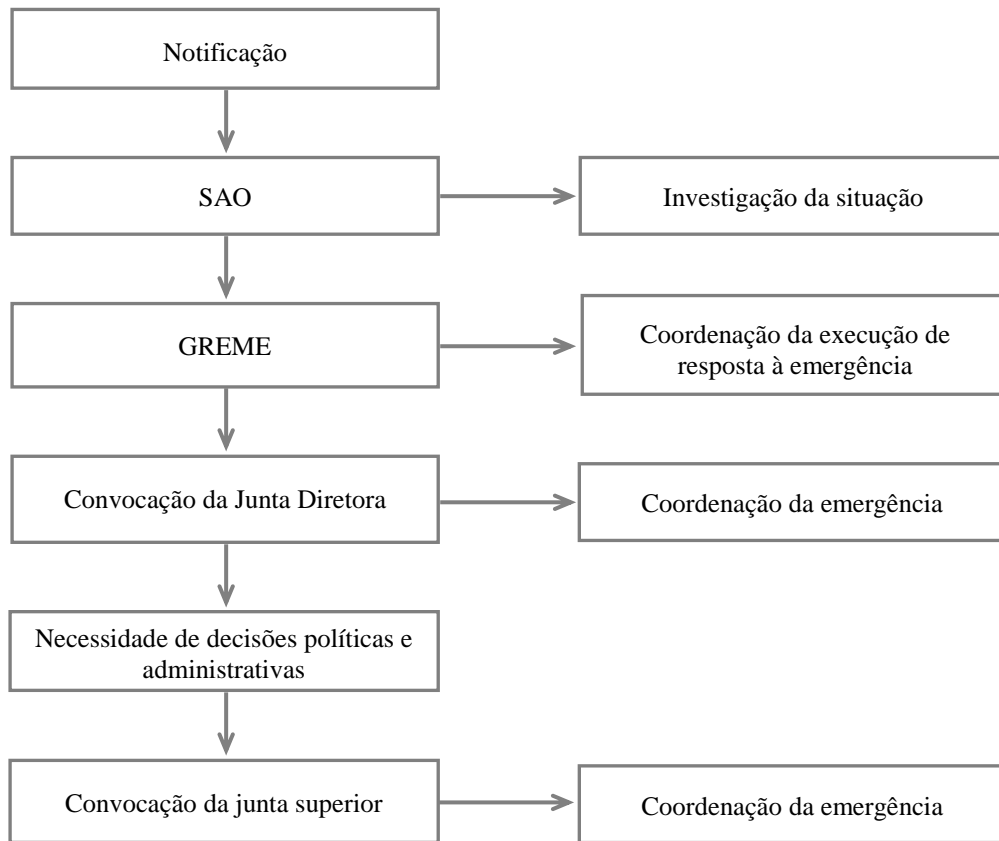


FIGURA 11 – Acionamento da cadeia de comando do PSE

Há no Brasil uma rede de laboratórios credenciados e altamente qualificados para o recebimento e caracterização de amostras radioativas e nucleares, com interesse forense nuclear. Denominada Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Forense Nuclear (RNLCFN), está localizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP (IPEN-CNEN/SP) e está inserida no programa de treinamento para caracterização de materiais nucleares ou radioativos da AIEA. A FIG. 12 apresenta o esquema organizacional dessa rede.

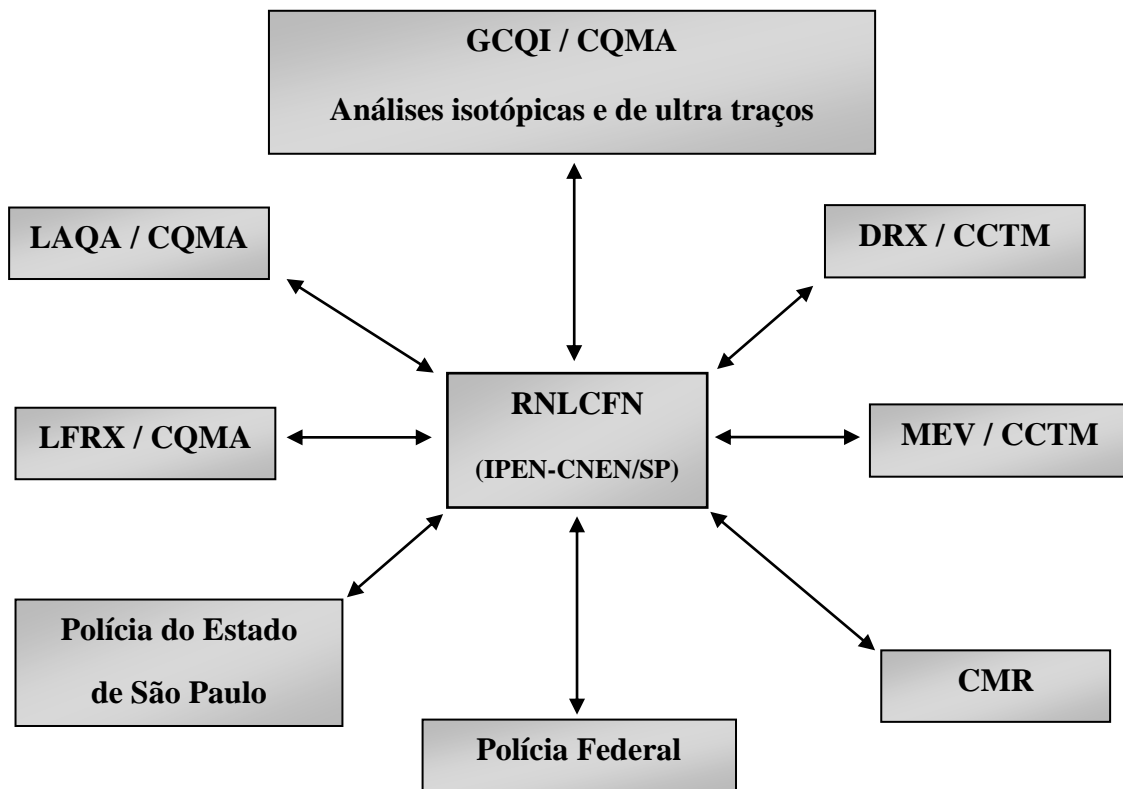


FIGURA 12 – Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Forense Nuclear

Os grupos envolvidos na rede forense nuclear são:

- Grupo de Caracterização Química e Isotópica (GCQI), parte integrante do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA);
- Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQA), parte integrante do CQMA;
- Laboratório de Fluorescência de Raios-X (LFRX), parte integrante do CQMA;
- Difração de Raios-X (DRX), parte integrante do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), parte integrante do CCTM;
- Centro de Metrologia das Radiações (CMR);
- Polícia do Estado de São Paulo e Polícia Federal.

3.23 Técnica de separação dos elementos de interesse: troca iônica

As matrizes de urânio apresentam desvantagens quando analisadas por ICP-MS relacionadas à presença do urânio: a possível supressão do sinal de resposta sobre elementos com pequenas massas atômicas, denominado efeito matriz, e o efeito memória. Desse modo, técnicas de separação, como troca iônica e extração por solventes, são comumente

empregadas para diminuir tais efeitos, melhorar os limites de detecção, e ainda pré concentrar os elementos de interesse. Nesse trabalho será utilizada a técnica de troca iônica com o propósito de separar a matriz de urânio.

A permuta de íons de sinal idêntico entre uma solução e um trocador de íons denominado “matriz”, pode ser definida como troca iônica. A matriz deve possuir íons deslocáveis para que íons de carga positiva ou negativa sejam nela fortemente ligados. Ainda, deve ser permeável para efetuar uma troca com rapidez, proporcionando mobilidade entre os íons e moléculas da fase móvel. Quando os íons fixos da matriz são negativos, os íons deslocáveis são positivos, tem-se o trocador catiônico. Quando ocorre o oposto, tem-se o trocador aniônico (ABRÃO, 1972).

Segundo ANDERSON (1987), existe um tipo de resina orgânica que é utilizada mais frequentemente, a resina Poliestireno-Divinilbenzeno (PSDVB), um polímero reticulado que possui praticamente as propriedades ideais para uma resina de troca iônica. O Estireno possui a fórmula química conforme demonstrado na FIG.13 o qual depois de polimerizado, torna-se um polímero de cadeia contínua, conforme FIG.14.

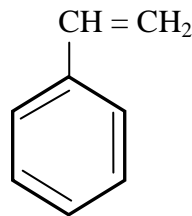


FIGURA 13 – Fórmula química do Estireno

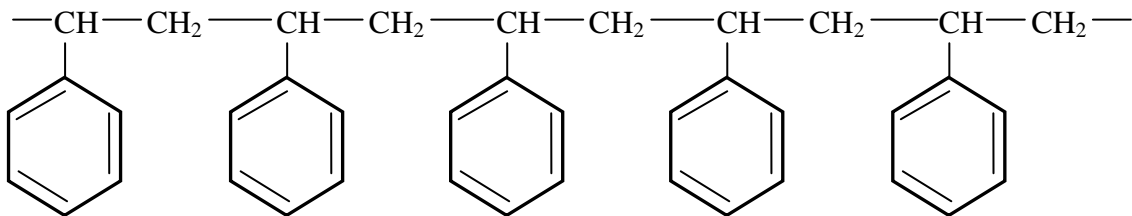


FIGURA 14 – Polimerização do Estireno

Na FIG.15 tem-se a fórmula do Divinilbenzeno (DVB).

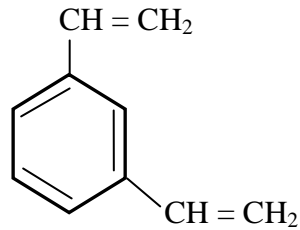


FIGURA 15 – Fórmula química do DVB

A incorporação de uma porção de DVB ao monômero estireno antes da polimerização resulta na produção de um polímero com ligações cruzadas, no qual as cadeias contínuas de unidades de estireno são ligadas por grupos reticulados de DVB. Quanto maior a quantidade de DVB em uma resina, menor sua solubilidade, porosidade e inchamento, e maior sua rigidez. Comercialmente as resinas possuem de 8 a 12% de DVB. A estrutura geral do PSDVB pode ser observada na FIG.16 (ANDERSON, 1987; ULRICH, 2001).

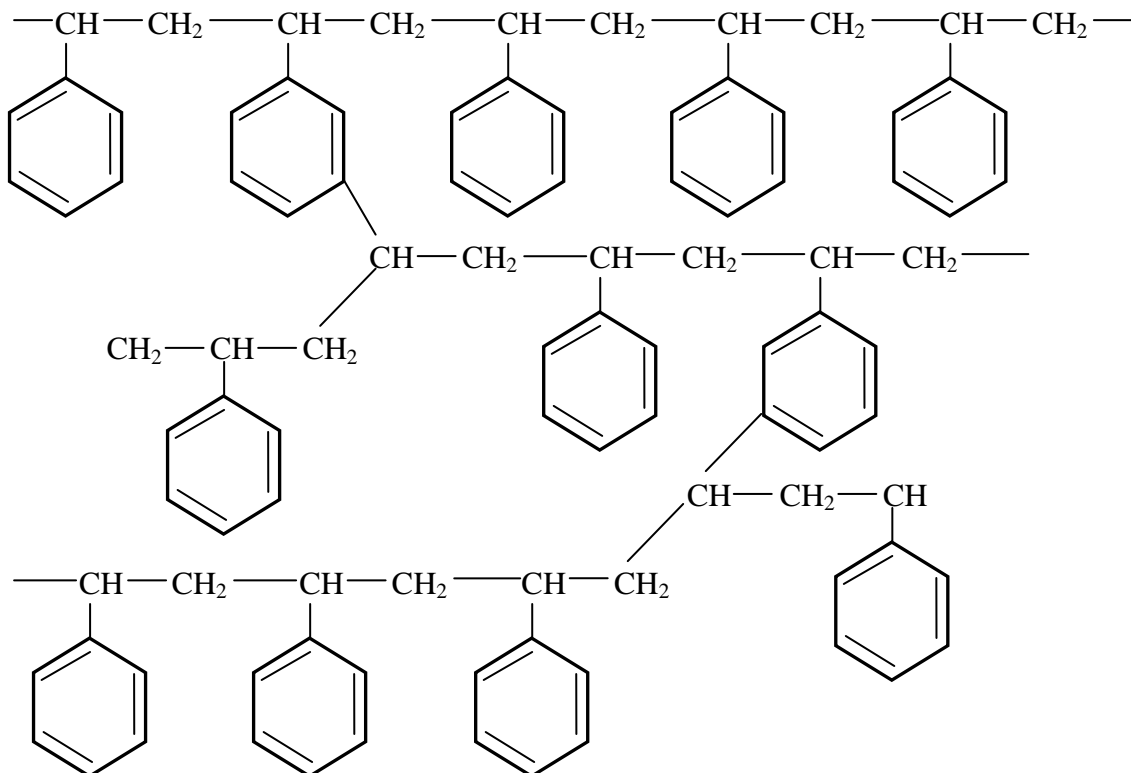


FIGURA 16 – Estrutura geral da resina de PSDVB antes da incorporação dos grupos ionizados

As ligações cruzadas são essenciais a fim de produzir um polímero insolúvel o qual reterá sua estrutura na presença de uma solução eletrolítica. Após a preparação da resina de PSDVB, grupos ionizados são incorporados aos anéis benzênicos por reações de substituição (ANDERSON, 1987).

Há duas maneiras mais comuns de uso da técnica de troca iônica: a operação em batelada e em coluna, e esta última apresenta a vantagem de se obter um grande número de equilíbrio consecutivo, pois os íons trocáveis encontram milhões de pontos de troca em cada centímetro da coluna (ULRICH, 2001).

Segundo ULRICH (2001), a separação do urânio dos demais elementos é geralmente feita em resina de troca aniônica com a formação das espécies aniônicas complexas dos íons urânio, UO_2Cl_3^- e $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, fortemente retidas nesse tipo de resina. Somado a isso, tem-se a não formação de ânions dos íons Th^{4+} , terras raras, metais alcalinos, alcalino terrosos, e outros elementos: Cr, Pb, Ni, Al. Dessa maneira, o urânio pode ser separado desses elementos; seu coeficiente de distribuição (k_d) em meio ácido clorídrico aumenta com o aumento da concentração desse ácido. Nesse trabalho, para todos os elementos de interesse, a separação da matriz urânio baseou-se no referido trabalho (ULRICH, 2001).

3.24 Os elementos terras raras

No final do século XVIII a denominação “terra” era utilizada pelos cientistas para classificar os óxidos de metais, os quais apresentavam aspecto terroso. Em 1784 J.G. Gadolin descobriu num mineral sueco uma nova terra, a chamou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Nesse mesmo mineral, em 1803, descobriu-se uma nova terra chamada de Céria, hoje conhecida como Gadolinita. Por ser este um mineral raro, Yttria e Céria foram então chamadas de “terras raras” (TR). Entre 1839 e 1907 todos os óxidos de TR foram separados e identificados, e em 1859 a utilização de um espectroscópio permitiu grandes avanços na separação, determinando-se padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos (PUC-RIO, 2011).

Entre 1913 e 1914 o físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta entre as frequências de raios-x e o número atômico dos elementos e então determinou a localização dos íons TR na tabela periódica, criando-se a série lantanídea. No entanto, apenas a partir da década de 50 conseguiu-se realizar pesquisas relacionadas às suas propriedades químicas, magnéticas e óticas. Desse modo, a designação de “terras raras” para esses

elementos é imprópria, já que são metais muito abundantes. Por exemplo, o elemento da série lantanídea mais abundante é o Cério (Ce), sendo esse mais abundante que o Boro, Cobalto, Germânio, Chumbo, Estanho e Urânio. O Túlio (Tm), o menos abundante, é tão comumente encontrado quanto o Bismuto e ainda mais que Arsênio, Cádmio, Mercúrio e Selênio. Esses elementos ocorrem como constituintes de mais de cem diferentes minerais e como traços em muitos outros, sendo a monazita o mineral industrialmente utilizado no Brasil (PUC-RIO, 2011; ROSENTAL, 2008).

Os elementos TR são compostos por quinze membros da série lantanídea e todos podem apresentar o estado trivalente de oxidação, entretanto, alguns também podem estar nos estados (+II) e (+IV). Os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) são membros do grupo IIIB e por possuírem propriedades semelhantes aos lantanídeos também são considerados elementos TR. Segundo Martins T. S. *et al* a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda que o termo lantanídeos seja empregado para designar os elementos do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu), e o termo terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y. A propriedade mais relevante desses elementos é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Itérbio (Yb) e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. No entanto, a camada externa totalmente preenchida torna os elementos TR quimicamente muito semelhantes (MARTINS, 2005; PUC-RIO, 2011).

A TAB.4 indica a configuração eletrônica dos elementos TR, e apenas o Sc e Y não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe).

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a contração lantanídica, na qual com o aumento do número atômico há uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico. A principal causa desse fenômeno é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear, imperfeitamente blindada pelos elétrons 4f. No entanto, os elétrons da camada 4f dos íons TR trivalentes sofrem uma forte blindagem dos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Desse modo, as TR não sentem significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos; assim, os estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos (MARTINS, 2005; PUC-RIO, 2011).

Escolheram-se determinar os elementos TR como impurezas nos compostos de urânio, por acreditar que por meio desses elementos se consiga a assinatura química dos compostos em estudo. Além disso, são elementos muito importantes na área nuclear e no desenvolvimento de novos materiais.

TABELA 4 – Configuração eletrônica dos elementos TR

Elemento	Configuração
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y (39)	[Ar]4d ¹ 5s ²
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr (59)	[Xe]4d ³ 6s ²
Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: PUC-RIO, 2011

3.24.1 Interferências

Para muitos métodos de análise a precisão é limitada pela interferência. Na técnica de espectrometria de massas há efeitos de interferentes, que podem ocorrer na combinação de elementos e/ou entre elementos com isóbaros. Nesse caso, algumas medidas podem ser tomadas, como a escolha de um isótopo livre para medidas de razão isotópica, ou seja, aquele que não se sobreponha ao isótopo de outro elemento; pode-se realizar a separação química dos elementos interferentes; pode-se evitar os interferentes por meio de um método instrumental de análise ou calcular uma equação para correção (WALDRON, 1959).

Nesse trabalho, escolheram-se isótopos livres para os elementos terras raras conforme TAB.5, considerando-se também a abundância natural para uma sensibilidade mensurável. Ainda, utilizou-se de métodos para análise instrumental com correção ativa para interferentes.

TABELA 5 – Isótopos escolhidos para medidas de razão isotópica

Isótopo	Abundância %	Interferentes terras raras
¹³⁹ La	99,91	-
¹⁴⁰ Ce	88,48	-
¹⁴¹ Pr	100	-
¹⁴⁶ Nd	17,19	-
¹⁴⁷ Sm	15,0	-
¹⁵³ Eu	52,2	-
¹⁵⁷ Gd	15,65	-
¹⁵⁹ Tb	100	-
¹⁶³ Dy	24,9	-
¹⁶⁵ Ho	100	-
¹⁶⁶ Er	33,6	-
¹⁶⁹ Tm	100	-
¹⁷⁴ Yb	31,8	-
¹⁷⁵ Lu	97,41	-

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização dos compostos de urânio se dará por meio do protocolo forense nuclear, seguindo as três etapas de avaliação sugeridas pela comunidade internacional integrante do ITWG, conforme definido em seu manual de referência de apoio forense nuclear datado de 2006. Serão analisadas oito amostras, a saber: um Tricarbonato de amônio e uranila (TCAU) de origem nacional; dois tetrafluoretos de urânio (UF_4) sendo um de origem nacional (IPEN) e um padrão primário de origem francesa (*Commissariat a L'Energie Atomique* – CEA); três óxidos de urânio sendo um UO_2 de origem nacional, um U_3O_8 de origem americana (*New Brunswick Laboratory* – NBL) e um U_3O_8 de origem argentina (Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares - ABACC); dois Silicetos de urânio (U_3Si_2) sendo um de origem nacional e outro um padrão de origem francesa da *Compagnie Pour L'Etude et La Realisation de Combustible Atomiques* (CERCA).

A Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Forense Nuclear fará parte do processo de caracterização dos materiais. A ordem de eventos será: identificação da amostra como coloração e aparência; medida de atividade total; densidade pela técnica de picnometria de Hélio; identificação da estrutura cristalina pela técnica de difração de raios-x; determinação do tamanho de partículas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura; quantidade de urânio total pela técnica de *Davies & Gray*; medidas de razão isotópica e determinação de impurezas pela técnica de HR-ICP-MS. Todas as etapas de avaliação terão como suporte um banco de dados forense nuclear.

4.1 Equipamentos

Nas análises destrutivas para determinação de impurezas e composição isotópica utilizou-se o HR-ICP-MS Element Finnigan MAT, (Bremen, Germany, 1996). Este equipamento possui um sistema analisador de dupla focalização de íons com geometria reversa (Nier-Johnson), sendo um analisador magnético seguido de um analisador eletrostático. Pode operar em três modos nominais de resolução: baixa, média e alta.

Utilizaram-se ainda:

- Balança analítica Mettler Instrument AG modelo H54AR;

- Balança analítica Mettler;
- Balança digital Precisa 205A modelo SuperBal-Series;
- Balança digital Shimadzu modelo AX200;
- Balança semi-analítica Gehaka modelo BG 2000;
- Difratoômetro Rigaku modelo Multiflex;
- Micropipetas Labsystems modelo Finnpiquette;
- Microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30;
- Picnômetro Micromeritics modelo AccuPyc 1330;
- Sistema de ultrassom Ultrasonic Cleaner Thornton (1998);
- Sistemas de água Milli-Q[®] (1997) e Milli-Q-Plus (2000);
- Titulador automático Titrino 719S com agitador magnético Metrohm 728.

4.2 Materiais de laboratório

- Béquer de teflon e de polipropileno;
- Chapa aquecedora Quimis[®];
- Colunas de vidro com 9,5cm de altura e 12cm de diâmetro externo;
- Dessecador de vidro borossilicato a vácuo com cloreto de cálcio anidro;
- Erlenmeyer de 125mL;
- Estante suporte para colunas de vidro;
- Frascos de polipropileno com tábua e tampa rosca de 100mL;
- Lã de vidro;
- Minicondensador;
- Provetas de polipropileno de 10mL;
- Resina de troca iônica Dowex AG 1X8, 200-400mesh, forma Cl⁻;
- Tubos de polipropileno de 15mL, 30mL e 50mL.

4.3 Reagentes

- Ácido clorídrico P.A. destilado (HCl);
- Ácido fosfórico Suprapur (H₃PO₄);
- Ácido nítrico P.A. destilado (HNO₃);
- Ácido sulfâmico Suprapur (NH₂SO₃H);
- Ácido sulfúrico Suprapur (H₂SO₄);

- Água obtida por sistema de purificação Milli-Q[®] com resistividade de 18,2MΩ.cm a 25°C;
- Gás Argônio;
- Gás Hélio;
- Nitrogênio líquido;
- Molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O);
- Sulfato ferroso (FeSO₄);
- Sulfato de vanadil (VOSO₄).

4.4 Padrões e materiais de referência

Os elementos a serem quantificados no HR-ICP-MS foram previamente calibrados com soluções padrão elementar Spex[®], preparadas com micropipetas calibradas originalmente de uma concentração de 1000µg mL⁻¹ em meio HNO₃ 2%. A partir da solução original realizaram-se soluções de concentrações intermediárias, evitando a manipulação de quantidades pequenas de material.

Dentre as amostras em estudo, utilizaram-se padrões primários certificados, a saber:

- Tetrafluoreto de urânio (UF₄) proveniente do *Commissariat a L'Énergie Atomique*, França;
- Óxido de urânio (U₃O₈) proveniente do *New Brunswick Laboratory, United States Atomic Energy Commission*, 1969;

4.5 Dissolução das amostras de compostos de Urânio

No preparo das amostras de U₃O₈, UO₂, UF₄ e TCAU procederam-se da seguinte maneira:

- Pesaram-se em vidros de relógio exatamente cerca de 0,5g de U₃O₈ em balança analítica, deduzindo-se o valor do recipiente;
- Levaram-se a estufa a 100°C por 2h;
- Transferiu-se para um dessecador até equilíbrio de temperatura (aproximadamente 30 minutos);
- Em balança analítica pesaram-se deduzindo o valor do recipiente e anotaram-se as massas;

- Transferiu-se o sólido para um béquer de teflon, adicionaram-se 3mL de HNO₃ destilado concentrado e deixou-se em repouso por 30 minutos;
- Levou-se à chapa aquecedora de 70 a 80°C até segura;
- Adicionaram-se 1,5mL de HCl destilado concentrado;
- Levou-se à chapa aquecedora de 70 a 80°C até segura;
- Adicionaram-se 1,5mL de HCl destilado concentrado;
- Levou-se à chapa aquecedora de 70 a 80°C até segura;
- Obteve-se a amostra adicionando-se 10mL de HCl destilado a 10mol L⁻¹ com pipeta Pasteur.

A FIG.17 representa o fluxograma do preparo das amostras de U₃O₈, UO₂, UF₄ e TCAU.

No preparo das amostras de U₃Si₂, procedeu-se da seguinte maneira:

- Pesaram-se em vidros de relógio exatamente cerca de 0,5g de U₃Si₂ em balança analítica, deduzindo-se o valor do recipiente;
- Levaram-se a estufa a 100°C por 2h;
- Tranferiu-se para um dessecador até equilíbrio de temperatura (aproximadamente 30 minutos);
- Em balança analítica pesaram-se deduzindo o valor do recipiente e anotaram-se as massas;
- Transferiu-se o sólido para um béquer de teflon, adicionaram-se 1mL de HNO₃ destilado concentrado e agitou-se;
- Adicionaram-se 0,5mL de HF concentrado e agitou-se;
- Adicionaram-se 0,5mL de HNO₃ destilado concentrado e agitou-se;
- Deixou-se em repouso por 30 minutos;
- Levou-se à chapa aquecedora de 70 a 80°C até segura;
- Adicionaram-se 1,5mL de HCl destilado concentrado;
- Levou-se à chapa aquecedora de 70 a 80°C até segura;
- Adicionaram-se 1,5mL de HCl destilado concentrado;
- Levou-se à chapa aquecedora de 70 a 80°C até segura;
- Obteve-se a amostra adicionando-se 10mL de HCl destilado a 10mol L⁻¹ com pipeta Pasteur.

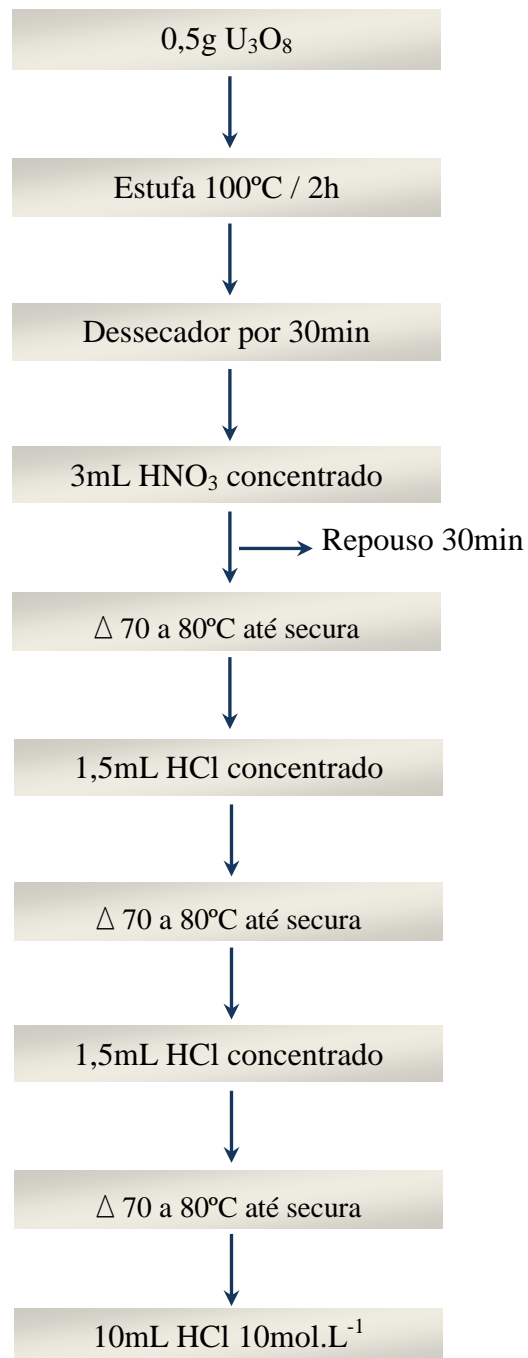


FIGURA 17 – Dissolução das amostras de U_3O_8 , UO_2 , UF_4 e TCAU

A FIG.18 representa o fluxograma do preparo das amostras de U_3Si_2 .

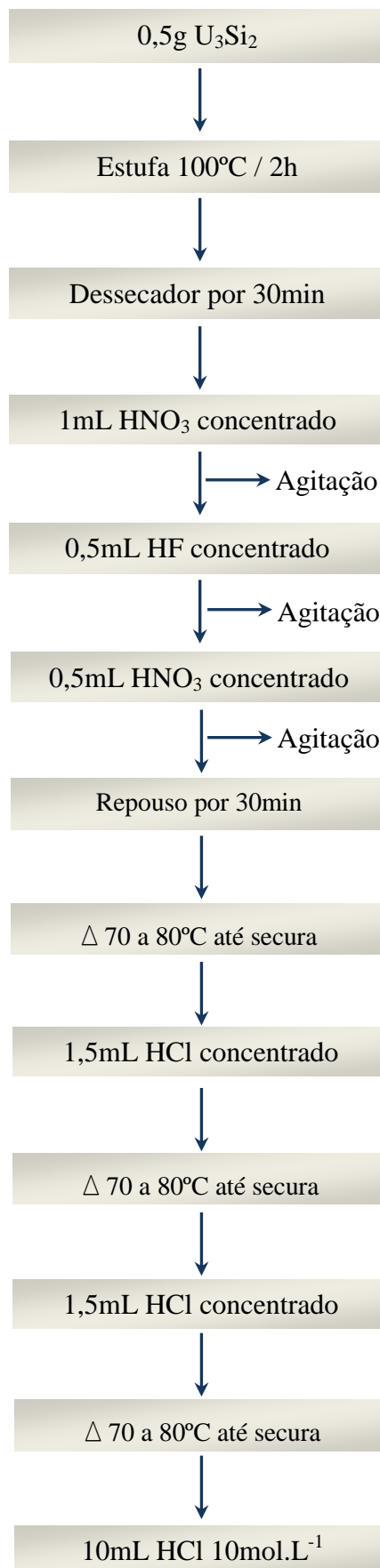


FIGURA 18 – Dissolução das amostras de U_3Si_2

4.6 Técnica de separação dos elementos de interesse

Os elementos de interesse foram separados da matriz de urânio utilizando a técnica de troca iônica em coluna, por meio do procedimento de cromatografia de eluição; em se variando a concentração do ácido eluente ou alterando-se o tipo de solução eluente, elementos retidos na resina são eluídos em grupos ou individualmente. O urânio é retido em resina aniônica forte em meio ácido clorídrico, sendo os elementos a serem determinados (terras raras) eluídos em coluna de vidro, contendo 3g de resina seca Dowex AG1X-8, 200-400mesh, forma cloreto, com fluxo de $0,225\text{mL min}^{-1}$.

Após pesagem de 3g de resina seca para cada uma das seis colunas de vidro, realizou-se uma limpeza na resina prévia à montagem do sistema, a saber:

- Em um béquer, lavou-se a resina com água Milli-Q®;
- Deixou-se em ultra-som por 10min;
- Descartou-se a água e adicionou-se $\text{HCl } 4\text{mol L}^{-1}$;
- Deixou-se em ultra-som por 10min;
- Descartou-se o $\text{HCl } 4\text{mol L}^{-1}$ e adicionou-se a água Milli-Q®;
- Deixou-se em ultra-som por 10min;
- Descartou-se a água e adicionou-se água Milli-Q®;
- Homogenizou-se a água contendo a resina e com uma pipeta de Pasteur adicionou-se a solução na coluna de vidro limpa, seca, forrada com uma pequena camada de lã de vidro.

Para o acondicionamento da resina, realizaram-se 4 lavagens de 10mL cada com HCl em concentrações crescentes, a saber: $0,1\text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} , 4 mol L^{-1} e 10 mol L^{-1} . Percolaram-se então as amostras pela resina e em seguida percolaram-se 15mL de $\text{HCl } 10\text{ mol L}^{-1}$ para retirada de quantidades ainda remanescentes dos elementos eluídos, conforme ilustrado na FIG.19. Dentre os elementos presentes no eluído, quinze elementos constituintes das TR serão quantificadas como impurezas de interesse.

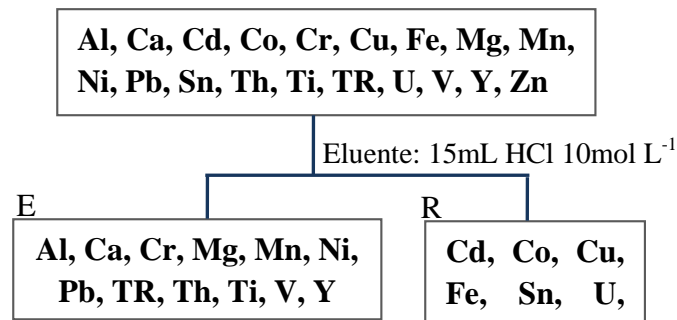


FIGURA 19 – Metodologia empregada na separação dos elementos, sendo E os elementos existentes no Eluído, e R na Resina

4.7 Tratamento dos dados

Utilizou-se o programa *Microcal Origin 6.0* para obtenção dos difratogramas dos compostos de urânio, a partir dos dados obtidos pela análise de difração de raios-x. Por meio das micrografias obtidas por MEV e com o auxílio de um programa de análise e processamento de imagem, *UTHSCSA Image Tool 3.0*, estimaram-se o tamanho médio das partículas, as quais foram categorizadas por sua distribuição e apresentadas em histograma. Trabalhou-se com um universo amostral de 100 a 160 partículas.

Para os valores obtidos da análise por HR-ICP-MS das impurezas TR utilizaram-se análises estatísticas multivariadas, realizadas pelo programa *MultiVariate Statistical Package (MVSP)*. Expressaram-se os resultados como valores médios \pm desvio padrão, sendo os experimentos completamente casualizados. Para verificação da existência de agrupamentos entre as amostras e as impurezas (Elementos TR) realizaram-se análises de componentes principais (*Principal Components Analysis - PCA*) e análise de agrupamento (*Cluster*). A análise estatística PCA representa um método de ordenação multivariado, baseado numa matriz de correlação, fornecendo um mapa gráfico, onde os dados são projetados bidimensionalmente. Para a análise de agrupamento, utilizou-se um programa conhecido como *UPGMA*; nesse método diferentes grupos são formados de acordo com a distância ou similaridade apresentada entre eles (AZEVEDO, 2009).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a avaliar a capacidade da Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Forense Nuclear atuar numa investigação forense nuclear, assim como implantar o protocolo sugerido pelo ITWG, foi elaborado um exercício simulando um evento real de apreensão de material nuclear. A execução deste exercício partiu da premissa da existência de um banco de dados contendo as principais informações sobre materiais nucleares nacional, ao redor do qual todo o processo investigativo se desenvolve.

Aos laboratórios participantes foi solicitada a emissão de relatórios a cada etapa de execução do exercício.

5.1 Cenário fictício

Quinta-feira dia 17 de fevereiro de 2011, no aeroporto Internacional de Guarulhos/Cumbica na cidade de São Paulo, Brasil, durante a verificação de rotina aduaneira, foi encontrada na mala de um homem de origem caucasiana, dois frascos envoltos em saco plástico, contendo material suspeito, conforme FIG.20. Interrogado sobre a origem do material o suspeito declarou estar apenas transportando o mesmo a pedido de um desconhecido encontrado no aeroporto de Viena, para ser entregue a uma pessoa que deveria encontra-lo no saguão do aeroporto em Guarulhos. Testes iniciais deram negativo para drogas e explosivos e positivo para material radioativo. Naquele momento, os agentes da Polícia Federal convocaram imediatamente um perito ao local provido de equipamentos complementares para a confirmação da suspeita. O perito confirmou na cena de apreensão que o material emitia radiação, no entanto a taxa de dose não era alta a ponto de colocar em risco a saúde das pessoas. Nesse momento o suspeito foi detido para investigações, o local da apreensão isolado e contatado o Serviço de Radioproteção (SRP) do IPEN-CNEN/SP.



FIGURA 20 – Objeto encontrado: dois frascos contendo pó desconhecido

5.2 Primeira avaliação: 24 horas

5.2.1. Taxa de dose

Ao receber a ligação da Polícia Federal, o SRP enviou uma equipe treinada ao local da apreensão com veículo apropriado para esse fim, detectores e um kit contendo macacão, luvas, botas, garras, blindagens e etiquetas para sinalização. No local como primeira ação foi realizada a medida da radiação e o cálculo da taxa de dose emitida pelo material apreendido e adjacências. Detectou-se baixo nível de radioatividade em ambos os frascos, conforme níveis totais medidos e apresentados na TAB.6. Os frascos foram identificados como Amostra 1 e Amostra 2.

TABELA 6 – Taxas de nível de radiação total medidas nas Amostras 1 e 2

Amostra	Dose ($\mu\text{Sv h}^{-1}$)
1	1,5
2	4,5

Compararam-se os valores dos níveis de radiação medidos com aqueles presentes no banco de dados forense nuclear nacional. Consultaram-se inicialmente as informações relativas aos compostos de urânio, como por exemplo, óxidos de urânio sendo um UO_2 nacional (IPEN-CNEN/SP), um U_3O_8 americano (*New Brunswick Laboratory – NBL*), três U_3O_8 argentinos da Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais

Nucleares - ABACC, dois UF₄ nacional e francês (*Commissariat a L'Énergie Atomique – CEA*), TAB.7.

TABELA 7 – Banco de dados: Taxas de nível de radiação total

Composto	Dose ($\mu\text{Sv h}^{-1}$)
UF ₄ IPEN	9,0
UF ₄ CEA	9,5
UO ₂ IPEN	5,0
U ₃ O ₈ IPEN	9,0
U ₃ O ₈ NBL	2,0
U ₃ O ₈ ABACC S47	5,0
U ₃ O ₈ ABACC S48	5,0
U ₃ O ₈ ABACC S49	10,0

Comparando-se as taxas de dose totais medidas nas amostras sob investigação com aquelas presentes no banco de dados nacional, encontraram-se níveis de radiação próximos ou dentro daqueles apresentados para os compostos de urânio mais comuns no ciclo do combustível nuclear.

Conclusão: possibilidade de serem materiais de origem natural, os quais não apresentam risco significativo ao homem e meio ambiente em termos radioativos. As diferenças de taxa de dose estão relacionadas com a massa do material. Não se constataram a presença de produtos de fissão ou materiais radioativos.

Ação: autoriza-se seguir com o plano de ação.

Embalou-se cuidadosamente o material e rotulou-se com etiqueta categoria I-Branca para fins de reconhecimento imediato do respectivo potencial, em conformidade com os níveis de radiação apresentados. A polícia federal e autoridades da CNEN solicitaram uma extensa análise forense nuclear. Levou-se o material recolhido imediatamente ao IPEN-CNEN/SP seguindo os regulamentos para transporte de materiais radioativos. Tais regulamentos possuem o objetivo de estabelecer requisitos de proteção e segurança a fim de

garantir um grau adequado de controle da eventual exposição de pessoas, bens e meio ambiente à radiação ionizante (RODRIGUES, 2009).

No IPEN-CNEN/SP, encaminharam-se as amostras ao departamento de salvaguardas, registraram-nas no documento denominado Transferência de Amostra de Material Nuclear - TRAM, e em seguida no Guia de Acompanhamento de Material Nuclear para análise em laboratório (GAMA). Seguiu-se então para a seqüência de análises.

5.2.2 Inspeção visual

Para a avaliação visual, acionou-se o Laboratório de Caracterização Química e Isotópica (LCQI) do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA). Com os equipamentos de proteção individual, manipulou-se o material em caixa de luvas. Verificou-se tratar de um pó de coloração cinza escuro, com aspecto levemente brilhante e muito fino, conforme se observa na FIG.21. Pesaram-se as amostras e encontraram-se 15,05g para a Amostra 1 e 15,05g para a Amostra 2.

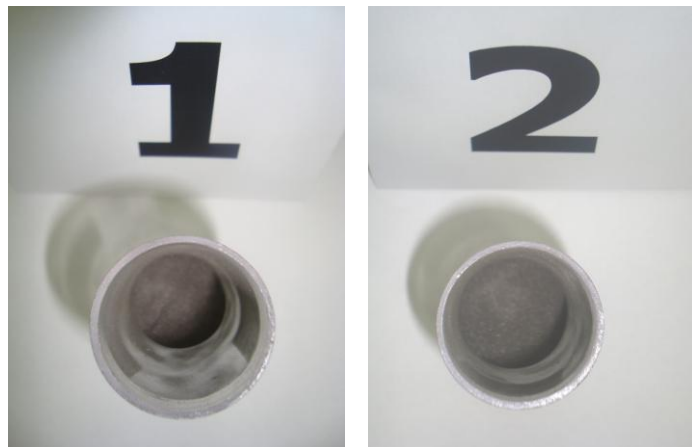


FIGURA 21 – Inspeção visual das amostras 1 e 2: coloração cinza escuro

A TAB.8 apresenta as informações contidas no banco de dados para outros compostos de urânio.

TABELA 8 – Banco de dados: Inspeção visual

Composto	Coloração	Aparência
TCAU	Amarela	Pó
UF ₄ IPEN	Verde	Pó
UF ₄ CEA	Verde	Pó
UO ₂ IPEN	Preto	Pó
U ₃ O ₈ IPEN	Preto	Pó
U ₃ O ₈ NBL	Preto	Pó
U ₃ O ₈ ABACC S47	Preto	Pó
U ₃ O ₈ ABACC S48	Preto	Grânulos
U ₃ O ₈ ABACC S49	Preto	Pó

Conclusão: não há no banco de dados as mesmas características encontradas nas amostras 1 e 2.

Ação: autoriza-se seguir com o plano de ação.

5.2.3 Massa específica - densidade

Acionou-se o laboratório de controle de qualidade do Centro do Combustível Nuclear para medidas de densidade. Utilizou-se um picnômetro de marca Micrometrics modelo AccuPyc 1330, fazendo-se uso do gás Helio a uma pressão de 19,500psi, realizando-se 3 medidas para cada amostra. Os valores estão apresentados na TAB.9.

TABELA 9 – Determinação da densidade

Amostra	Densidade (g cm⁻³)
1	11,97 ± 0,002
2	12,19 ± 0,003

Comparando-se os valores obtidos com o banco de dados, observa-se que os compostos possuem densidade mais elevada, conforme TAB.10.

TABELA 10 – Banco de dados: Densidade

Amostra	Densidade (g cm⁻³)
TCAU	2,81 ± 0,001
UF ₄ IPEN	6,23 ± 0,002
UF ₄ CEA	6,72 ± 0,003
UO ₂ IPEN	6,27 ± 0,003
U ₃ O ₈ IPEN	6,96 ± 0,002
U ₃ O ₈ NBL	6,96 ± 0,002
U ₃ O ₈ S47	7,02 ± 0,002
U ₃ O ₈ S48	7,04 ± 0,005
U ₃ O ₈ S49	7,77 ± 0,002

Conclusão: o material apresenta densidade maior dos que os compostos de urânio contidos no banco de dados. Aparentemente não se trata de um óxido de urânio.

Ação: autoriza-se seguir com o plano de ação: caracterização física.

Relatório da Primeira avaliação, 24 horas: as amostras apreendidas apresentam radioatividade natural, coloração cinza levemente brilhante, sendo um pó muito fino. Tais características não condizem com as aparências de óxidos e fluoreto de urânio, em comparação ao banco de dados nacional. Encontraram-se cerca de 15g para cada amostra. Apresentam densidade acima daquelas encontradas em óxidos de urânio natural de origem nacional, e americana. Não houve contaminação química ou radioativa no local da apreensão e adjacências, não comprometendo a integridade física do local, nem riscos à saúde dos especialistas envolvidos.

5.3 Segunda avaliação: 1 semana

Embora se saiba que o material apreendido apresenta pouco risco por suspeitar ser de origem natural, ainda trata-se de um composto desconhecido. Dessa forma, sua caracterização física preliminar a análise destrutiva, é fundamental para que se evite a manipulação de grandes quantidades de material.

5.3.1 Difração de raios-x

Acionou-se o laboratório de difração de raios-x (DRX). A amostra 1 apresentou duas fases espectrais identificadas por meio de difratogramas padrão do sistema *Joint Committee for Powder Diffraction Standards* (JCPDS). A primeira fase identificada foi o U_3Si_2 , padrão número 81-2241, sistema cristalográfico tetragonal. A segunda fase apresentou difratograma característico do Fluoreto de neodímio (NdF_3) identificado pelos picos incidentes a $24,72^\circ$; $25,33^\circ$; $28,25^\circ$, padrão número 78-1859, sistema cristalográfico hexagonal. FIG.22.

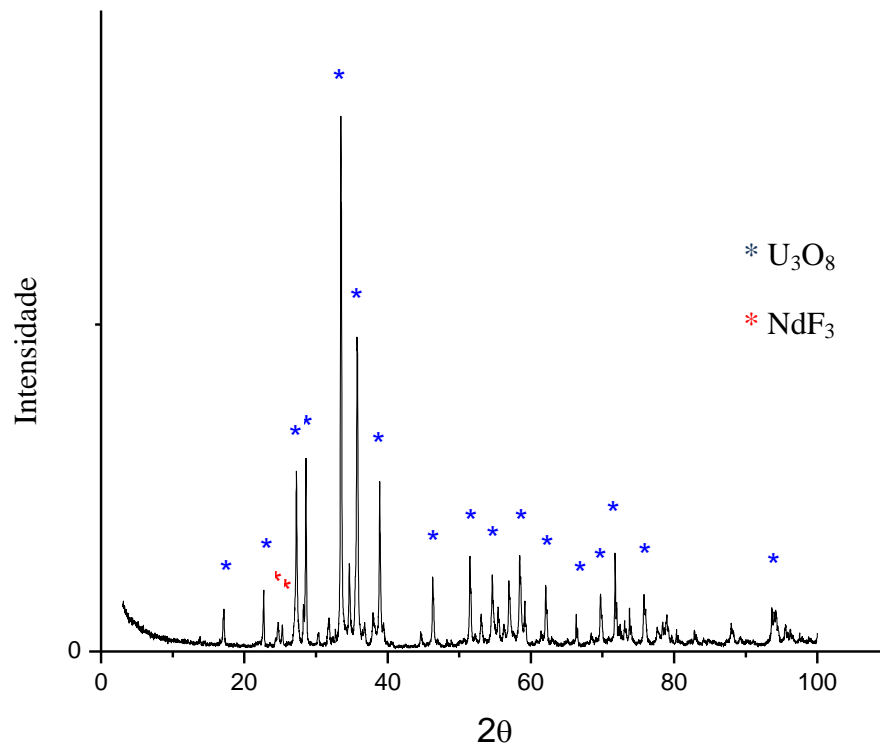


FIGURA 22 – Difratograma da Amostra 1

A amostra 2 apresentou apenas uma fase espectral característica de U_3Si_2 padrão número 81-2241. Seu difratograma é apresentado na FIG.23.

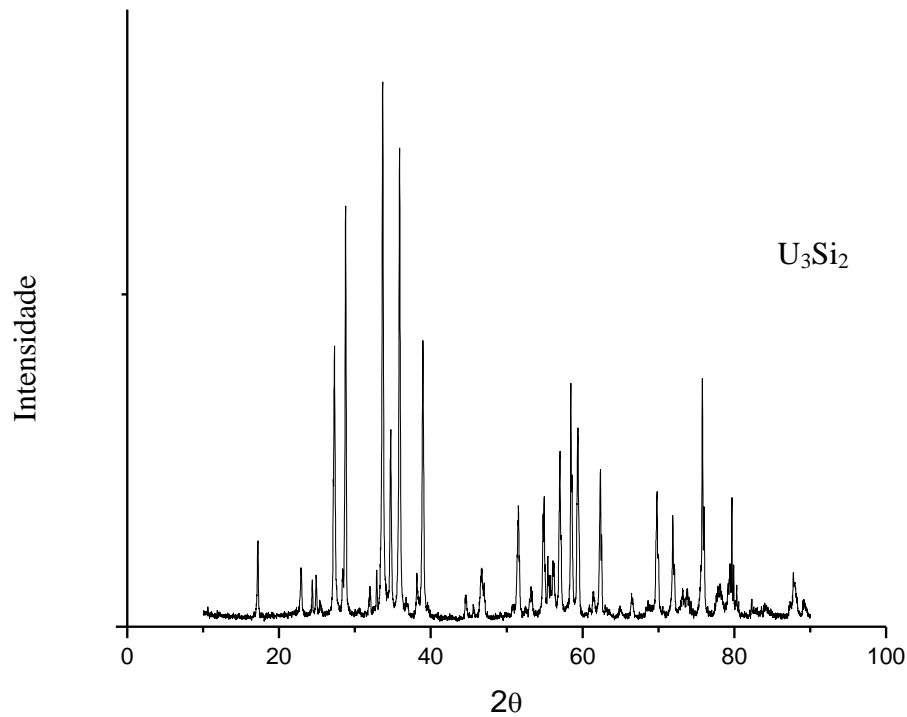


FIGURA 23 – Difratoograma da Amostra 2

Para a Amostra 2, o composto de urânio apresenta sistema cristalográfico tetragonal. As diferenças encontradas em ambas as amostras podem representar diferenças em seu processo de fabricação. A TAB.11 descreve sucintamente os resultados obtidos.

TABELA 11 – Comparação das Amostras 1 e 2 analisadas por DRX

Amostra	Fase 1	Fase 2	Sistema cristalográfico	JCPDS n°
1	U_3Si_2	NdF_3	Tetragonal	81-2241
			Hexagonal	78-1859
2	U_3Si_2	-	Tetragonal	81-2241

A TAB.12 apresenta as informações contidas no banco de dados para esse tipo de análise.

TABELA 12 – Banco de dados: Análise de DRX dos compostos de urânio

Composto	Fase 1	Fase 2	Sistema cristalográfico	JCPDS n°
UF ₄ IPEN	UF ₄	UO ₂ .F ₂ .15H ₂ O	Monoclínico (F1)	32-1401
			Desconhecido (F2)	24-1151
UF ₄ CEA	UF ₄	-	Monoclínico	71-1962
UO ₂ IPEN	UO ₃ .2H ₂ O	Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	Ortorrômbico (F1)	43-364
			Cúbico (F2)	75-158
U ₃ O ₈ IPEN	U ₃ O ₈	-	Ortorrômbico	72-1257
U ₃ O ₈ NBL	U ₃ O ₈	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	Ortorrômbico (F1)	76-1850
			Cúbico (F2)	73-0687
U ₃ O ₈ S47	U ₃ O ₈	UO ₃ .H ₂ O	Ortorrômbico (F1 e F2)	31-1424
				53-877
U ₃ O ₈ S48	U ₃ O ₈	UO ₂ (OH) ₂	Ortorrômbico (F1 e F2)	72-1257
				70-2466
U ₃ O ₈ S49	U ₃ O ₈	UO ₃ .H ₂ O	Ortorrômbico (F1 e F2)	72-1257
				13-242

Conclusão: identificaram-se os materiais: Siliceto de urânio (U₃Si₂). No entanto, as amostras apresentam sistemas cristalográficos distintos, indícios de processos de fabricação e/ou origem diferentes. Não há registros no banco de dados de siliceto de urânio.

Ação: autoriza-se seguir com o plano de ação.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Nessa etapa de avaliação, acionou-se o laboratório de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio das micrografias obtidas observa-se a diferença no tamanho das partículas: a Amostra 1 apresenta partículas menores em relação a Amostra 2; como se observa na FIG.24, as partículas de ambas as amostras são facetadas e de tamanhos irregulares, porém seguem o mesmo padrão. Utilizou-se o MEV de marca Philips modelo XL30.

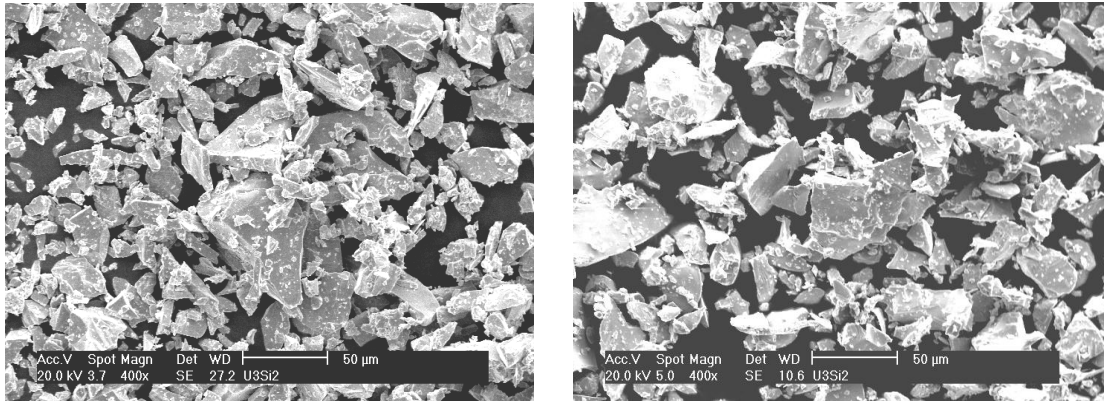


FIGURA 24 – Microscopias obtidas pelo MEV das Amostras 1 e 2, respectivamente

Por meio das micrografias armazenadas no banco de dados, FIG.25 e 26, vê-se claramente a diferença na distribuição e forma das partículas de outros compostos de urânio. Possuem forma arredondada e apresentam grandes aglomerados.

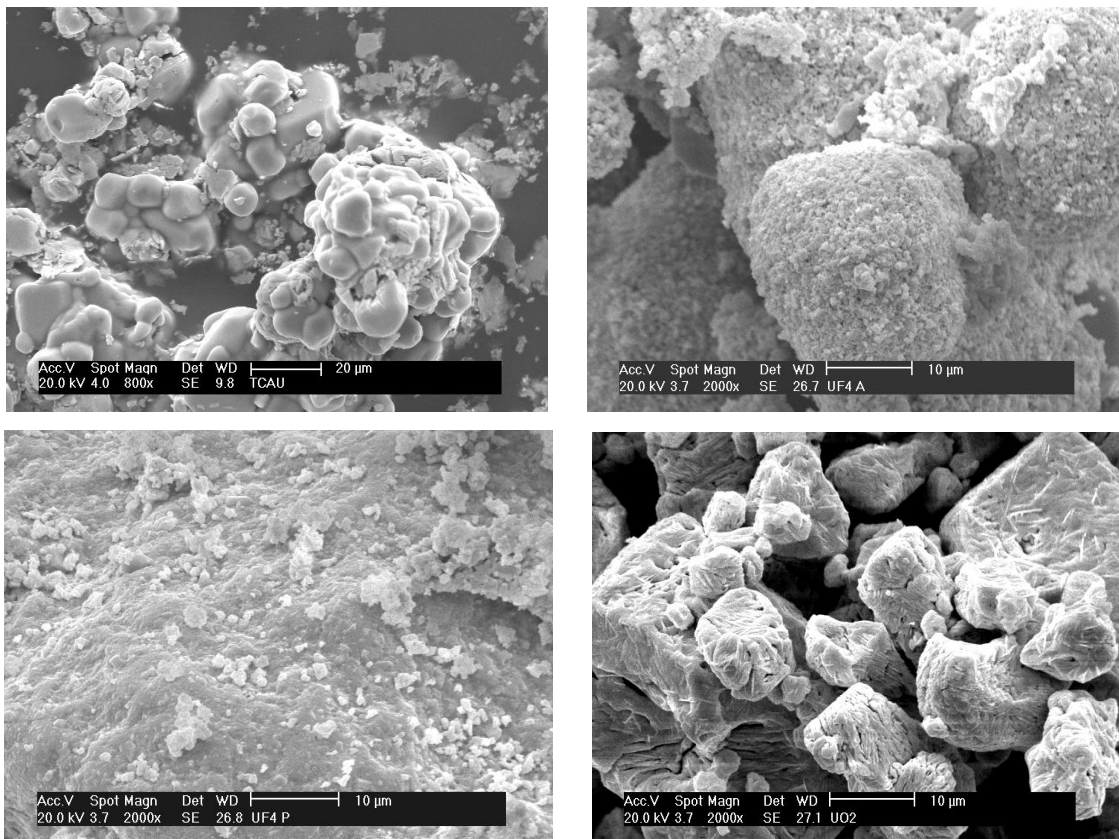


FIGURA 25 – Banco de dados: Micrografias obtidas por MEV de compostos de urânio: um TCAU de origem nacional, um UF₄ de origem nacional, um UF₄ padrão da França (CEA) e um UO₂ de origem nacional, respectivamente

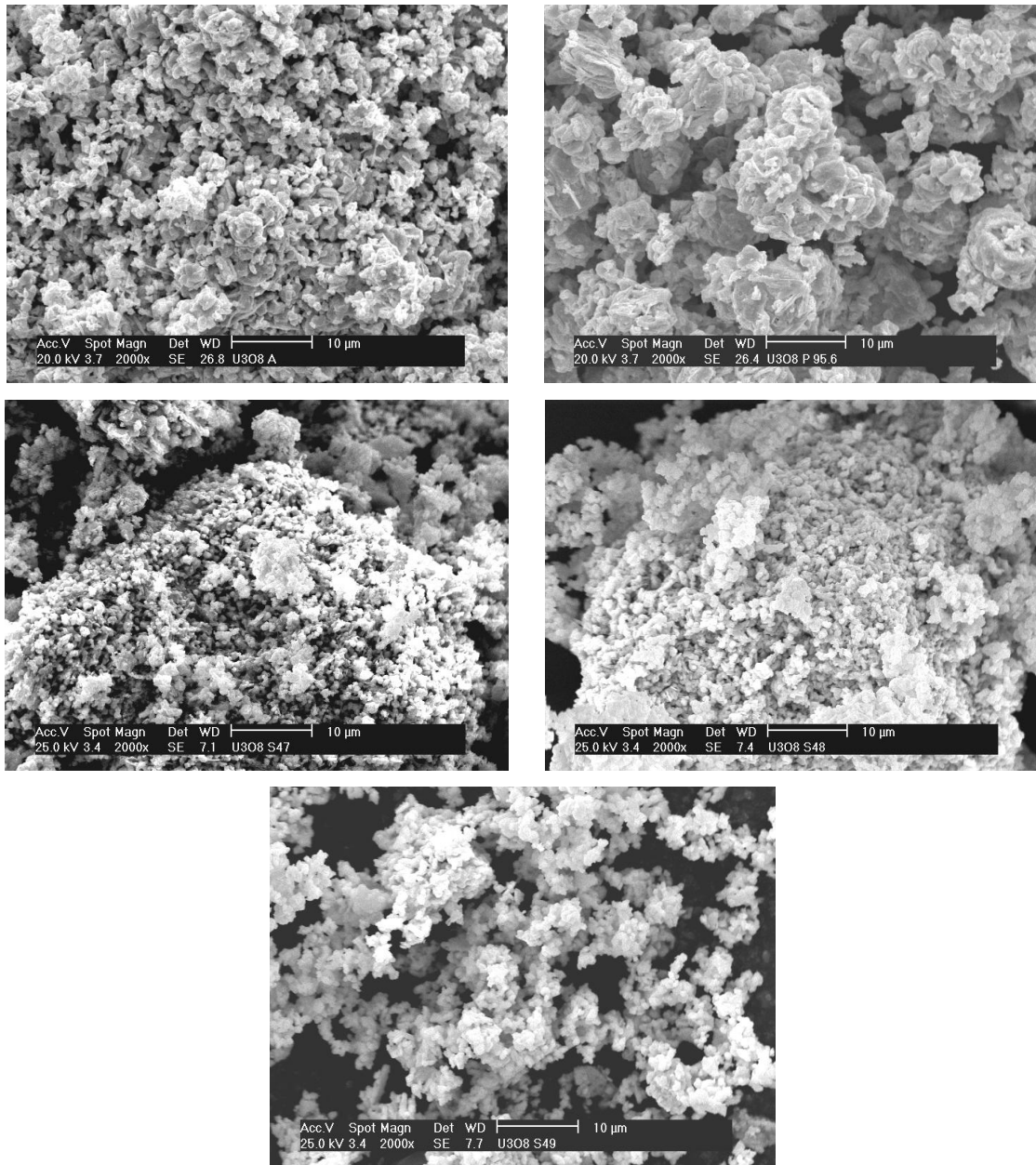


FIGURA 26 – Banco de dados: Micrografias obtidas por MEV de compostos de urânio: um U_3O_8 de origem nacional e um padrão de U_3O_8 de origem americana (NBL), três U_3O_8 de origem Argentina (ABACC S47, S48 e S49), respectivamente

Com o auxílio do programa de análise e processamento de imagem *UTHSCSA Image Tool 3.0*, pode-se verificar a distribuição do tamanho das partículas das Amostras 1 e 2 de U_3Si_2 por meio de um histograma, conforme FIG.27.

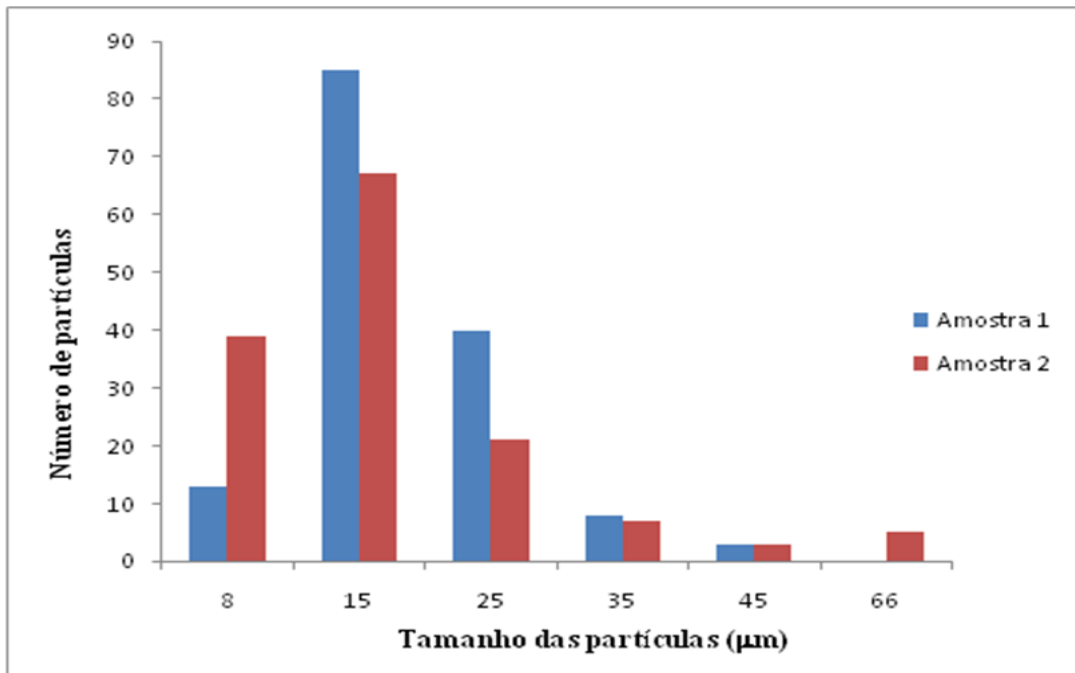


FIGURA 27 – Histograma de distribuição do tamanho das partículas das Amostras 1 e 2 de U_3Si_2

Para a amostra 1, 57% das partículas estão distribuídas na região de 10 a 20μm e 27% na região de 20 a 30μm. Para a amostra 2, 47% das partículas estão distribuídas na região de 10 a 20μm e 27% na região de 1 a 10μm, e apenas esta possui partículas com distribuição entre 50 e 80μm. Comparando-se com o banco de dados observa-se clara diferença nas regiões de distribuição das partículas entre as Amostras 1 e 2 e outros compostos de urânio, conforme FIG.28. Para o TCAU 57% das partículas estão distribuídas na região de 3 a 10μm; o UF₄ IPEN, 65% estão entre 20 a 30μm ao passo que para o UF₄ CEA estão distribuídas apenas em 1μm. Os óxidos de urânio, U₃O₈, possuem partículas distribuídas apenas em 0,9μm, e 65% das partículas de UO₂ estão distribuídas entre 10 e 20μm.

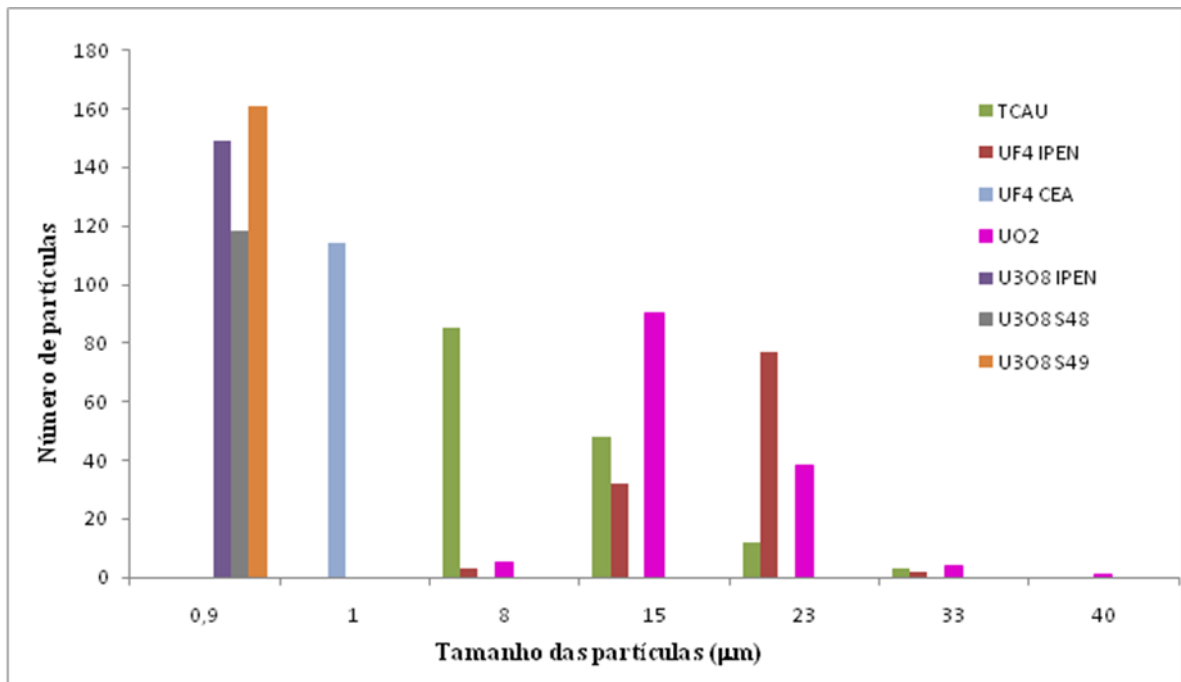


FIGURA 28 – Banco de dados: Histograma de distribuição do tamanho das partículas de compostos de urânio

Na TAB.13 é apresentado o tamanho médio das partículas das amostras 1 e 2. Na TAB.14 estão dispostos os valores para compostos de urânio do banco de dados. Observa-se que o tamanho médio das partículas de UO_2 encontra-se na mesma faixa de tamanho de partículas das Amostras 1 e 2 de U_3Si_2 .

TABELA 13 – Tamanho médio das partículas das Amostras 1 e 2, U_3Si_2

Amostra	Tamanho médio das partículas (µm)
1	$18,7 \pm 7,65$
2	$16,5 \pm 11,5$

TABELA 14 – Banco de dados: Tamanho médio de partículas

Composto	Tamanho médio das partículas (μm)
TCAU	$10,9 \pm 6,2$
UF ₄ IPEN	$21,6 \pm 4,7$
UF ₄ CEA	$1,0 \pm 0,4$
UO ₂ IPEN	$18,4 \pm 6,4$
U ₃ O ₈ IPEN	$0,9 \pm 0,3$
U ₃ O ₈ S48	$0,9 \pm 0,3$
U ₃ O ₈ S49	$0,9 \pm 0,3$

Conclusão: por meio das micrografias obtidas e comparadas ao banco de dados observou-se a diferença na forma e distribuição das partículas de U₃Si₂. Apesar do tamanho médio das partículas de UO₂ estar na mesma região de distribuição de partículas das amostras de U₃Si₂, a forma e disposição dessas se diferem. Confirma-se a hipótese de diferentes origens e/ou processos de fabricação.

Ação: autoriza-se seguir com o plano de ação: ensaios destrutivos.

5.3.3 Urânio total

Realizados todos os ensaios físicos, segue-se para os ensaios químicos. Acionou-se o laboratório de análises químicas e ambientais do CQMA. Para obtenção da quantidade de urânio total por meio da técnica de titulação potenciométrica, *Davies & Gray*. Utilizou-se cerca de 2,4g de cada amostra e os valores estão descritos na TAB.15.

TABELA 15 – Teores de Urânio (U) das amostras de U₃Si₂

Amostra	U total (%)
1	$90,6 \pm 0,1$
2	$90,9 \pm 0,2$

Observam-se quantidades de U similares. No entanto, ao se comparar com os valores para os óxidos de urânio presentes no banco de dados, TAB.16, os teores encontrados são distintos.

TABELA 16 – Banco de dados: Teores de urânio

Amostra	U encontrado (g)	Teor de U (%)
U ₃ O ₈ IPEN	37,8228 ± 0,0263	84,3217 ± 0,0172
U ₃ O ₈ ABACC S49	37,2246 ± 0,0511	83,0494 ± 0,0124
U ₃ O ₈ NBL 95 6	38,0829 ± 0,0402	83,5024 ± 0,0450

Conclusão: encontraram-se teores de urânio maiores daqueles contidos no banco de dados para outros compostos. Confirma-se não se tratar de óxidos de urânio.

Ação: autoriza-se seguir com o plano de ação: terceira avaliação.

Relatório da Segunda avaliação, 1 semana: identificaram-se as amostras por meio da técnica de difração de raios-x: Siliceto de urânio. Possuem sistemas cristalográficos distintos, revelando diferenças no processo de fabricação. As micrografias obtidas por MEV revelam uma característica única quanto à forma das partículas: facetas e irregulares, porem há diferenças nos tamanhos das partículas de ambas as amostras. Encontraram-se teores de urânio e densidade mais elevados, em comparação aos compostos de urânio do banco de dados.

5.4 Terceira avaliação: 2 meses

5.4.1 Razão isotópica

Nessa etapa da avaliação acionou-se novamente o LCQI do CQMA. Realizaram-se medidas de razão isotópica para as amostras 1 e 2. Após separação dos elementos pela técnica de troca iônica, foram analisadas pela técnica de espectrometria de massas de alta resolução com plasma indutivamente acoplado (HR-ICP-MS); os valores estão descritos na TAB.17. Os valores de razão isotópica do banco de dados são apresentados na TAB.18.

TABELA 17 – Razão isotópica das amostras de U_3Si_2

Isótopos	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)
234	$0,008 \pm 0,00000$	$0,150 \pm 0,0001$
235	$0,799 \pm 0,041$	$19,848 \pm 0,051$
236	$0,000 \pm 0,000$	$0,000 \pm 0,000$
238	$99,193 \pm 0,041$	$80,001 \pm 0,051$

TABELA 18 – Banco de dados: Razão isotópica dos compostos de urânio

Compostos	Isótopos do U (%)			
	234	235	236	238
TCAU	$0,007 \pm 0,002$	$0,710 \pm 0,044$	$0,000 \pm 0,000$	$99,283 \pm 0,046$
UF ₄ IPEN	$0,008 \pm 0,00001$	$0,795 \pm 0,071$	$0,000 \pm 0,000$	$99,196 \pm 0,071$
UF ₄ CEA	$0,008 \pm 0,00001$	$0,789 \pm 0,074$	$0,000 \pm 0,000$	$99,203 \pm 0,074$
UO ₂	$0,008 \pm 0,00000$	$0,714 \pm 0,026$	$0,000 \pm 0,000$	$99,278 \pm 0,026$
U ₃ O ₈ NBL	$0,008 \pm 0,00000$	$0,723 \pm 0,017$	$0,000 \pm 0,000$	$99,268 \pm 0,017$
U ₃ O ₈ S49	$0,006 \pm 0,002$	$0,707 \pm 0,025$	$0,000 \pm 0,000$	$99,287 \pm 0,027$

Conclusão: a Amostra 1 de siliceto de urânio é natural. A Amostra 2 é enriquecida isotopicamente em aproximadamente 20% no isótopo ^{235}U , e em ambas há a ausência do ^{236}U , indicando não serem materiais provenientes de planta de reprocessamento. Os compostos de urânio contidos no banco de dados não apresentam enriquecimento isotópico.

Ação: autoriza-se seguir com o plano de ação.

5.4.2 Determinação de impurezas

Nessa etapa da avaliação, ainda no LCQI do CQMA realizaram-se medidas da concentração de impurezas. Por meio da análise química dos elementos terras raras pode-se obter uma assinatura química, levando a indícios da origem do material. A determinação da concentração dos elementos está descrita na TAB.19.

TABELA 19 – Determinação de impurezas TR em U_3Si_2 (Média \pm desvio padrão)

Elemento	Isótopo utilizado	Amostra 1 ng g⁻¹ U₃Si₂	Amostra 2 ng g⁻¹ U₃Si₂
Y	89	92,7 \pm 0,7	64,8 \pm 0,3
La	139	121,6 \pm 6,0	116,6 \pm 17,0
Ce	140	243,9 \pm 26,1	235,0 \pm 21,7
Pr	141	28,6 \pm 1,5	23,6 \pm 2,7
Nd	146	81,88 \pm 11,41	58,9 \pm 8,5
Sm	147	15,13 \pm 2,37	12,0 \pm 1,4
Eu	153	3,08 \pm 0,01	3,2 \pm 0,3
Gd	157	14,45 \pm 0,12	11,1 \pm 0,9
Tb	159	2,47 \pm 0,47	2,0 \pm 0,3
Dy	163	14,23 \pm 3,9	13,0 \pm 2,5
Ho	165	1,67 \pm 0,15	3,0 \pm 0,6
Er	166	10,9 \pm 3,3	12,3 \pm 2,6
Tm	169	1,31 \pm 0,21	1,4 \pm 0,3
Yb	172	10,85 \pm 2,64	10,5 \pm 0,1
Lu	175	1,71 \pm 0,35	1,6 \pm 0,2

Não se observaram grandes diferenças de concentração das impurezas TR entre as Amostras 1 e 2, colocando em dúvida a suspeita de os materiais serem provenientes de diferentes origens. No entanto, conforme apresentado nas TAB.20 e 21, comparando-se os valores das mesmas impurezas de outros compostos de urânio contidos no banco de dados, observa-se clara diferença nas concentrações encontradas.

TABELA 20 – Banco de dados: Determinação de impurezas TR dos compostos de urânio: TCAU, UF₄ IPEN e UF₄ CEA (Média ± desvio padrão)

Elemento	Isótopo utilizado	TCAU ng g⁻¹	UF₄ IPEN ng g⁻¹	UF₄ CEA ng g⁻¹
Y	89	2,46 ± 1,91	24,4 ± 1,1	16,3 ± 1,4
La	139	4,23 ± 0,51	22,2 ± 0,7	19,8 ± 0,8
Ce	140	65,67 ± 40,84	96,6 ± 2,2	53,0 ± 5,3
Pr	141	0,44 ± 0,27	12,0 ± 0,6	11,5 ± 0,2
Nd	146	5,00 ± 0,33	17,2 ± 0,2	14,0 ± 0,5
Sm	147	1,37 ± 0,79	5,2 ± 0,8	3,1 ± 0,4
Eu	153	0,41 ± 0,07	1,4 ± 0,4	1,16 ± 0,11
Gd	157	1,14 ± 0,20	4,3 ± 0,5	7,3 ± 0,5
Tb	159	0,20 ± 0,02	1,1 ± 0,2	0,6 ± 0,1
Dy	163	0,32 ± 0,10	5,8 ± 0,2	2,6 ± 0,2
Ho	165	< LD	0,91 ± 0,06	0,4 ± 0,1
Er	166	0,11 ± 0,02	3,32 ± 0,24	1,5 ± 0,3
Tm	169	< LD	0,19 ± 0,03	< LD
Yb	172	0,30 ± 0,08	3,7 ± 0,1	2,22 ± 0,01
Lu	175	0,11 ± 0,09	0,36 ± 0,01	0,29 ± 0,05

TABELA 21 – Banco de dados: Determinação de impurezas TR dos compostos de urânio: UO_2 , U_3O_8 NBL e U_3O_8 S49 (Média \pm desvio padrão)

Elemento	Isótopo utilizado	UO_2 $ng\ g^{-1}$	U_3O_8 NBL $ng\ g^{-1}$	U_3O_8 S49 $ng\ g^{-1}$
Y	89	$0,72 \pm 0,08$	$2,2 \pm 0,5$	$23,3 \pm 1,3$
La	139	$4,44 \pm 0,34$	$334,3 \pm 13,6$	$125,9 \pm 8,7$
Ce	140	$2,25 \pm 0,92$	$73,0 \pm 1,4$	$425,9 \pm 31,3$
Pr	141	$0,29 \pm 0,12$	$2,2 \pm 0,2$	$32,3 \pm 2,2$
Nd	146	$0,64 \pm 0,83$	$5,8 \pm 1,0$	$101,5 \pm 6,5$
Sm	147	$3,41 \pm 0,74$	$87,4 \pm 5,1$	$36,3 \pm 10,2$
Eu	153	$0,60 \pm 0,01$	$0,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,3$
Gd	157	$12,09 \pm 0,44$	$3,6 \pm 0,3$	$11,5 \pm 0,9$
Tb	159	$0,18 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,1$
Dy	163	$0,06 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,04$	$9,9 \pm 0,7$
Ho	165	< LD	< LD	$1,0 \pm 0,1$
Er	166	< LD	$0,09 \pm 0,05$	$3,9 \pm 1,0$
Tm	169	< LD	< LD	$0,027 \pm 0,005$
Yb	172	< LD	$0,24 \pm 0,06$	$2,0 \pm 1,3$
Lu	175	< LD	$0,1 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$

Aplicou-se o PCA nos valores de impurezas TR obtidos de todos os compostos de urânio, FIG.29, e obteve-se a separação da maioria por grupos de origem. O U_3O_8 de origem americana manteve-se distante do U_3O_8 de origem argentina, os quais por sua vez, mantiveram-se distantes dos compostos de origem nacional ($TCAU$, UO_2 e UF_4), que se posicionaram próximos, evidenciando similaridades. No entanto, o UF_4 de origem francesa, permaneceu agrupado aos compostos de origem nacional. As Amostras 1 e 2 de U_3Si_2 agruparam-se na mesma região, evidenciando a suspeita de serem provenientes de mesma origem.

Por meio da análise de “Cluster”, FIG.30, confirmou-se a formação dos grupos por origem: similaridades entre as Amostras 1 e 2 de U_3Si_2 . Os dois óxidos de urânio de origem americana (U_3O_8 NBL) e argentina (U_3O_8 ABACC S49) permaneceram isolados.

Ainda, confirmaram-se as similaridades entre os compostos nacionais TCAU, UO₂ e UF₄, e novamente o UF₄ da França agrupou-se ao conjunto de compostos nacionais.

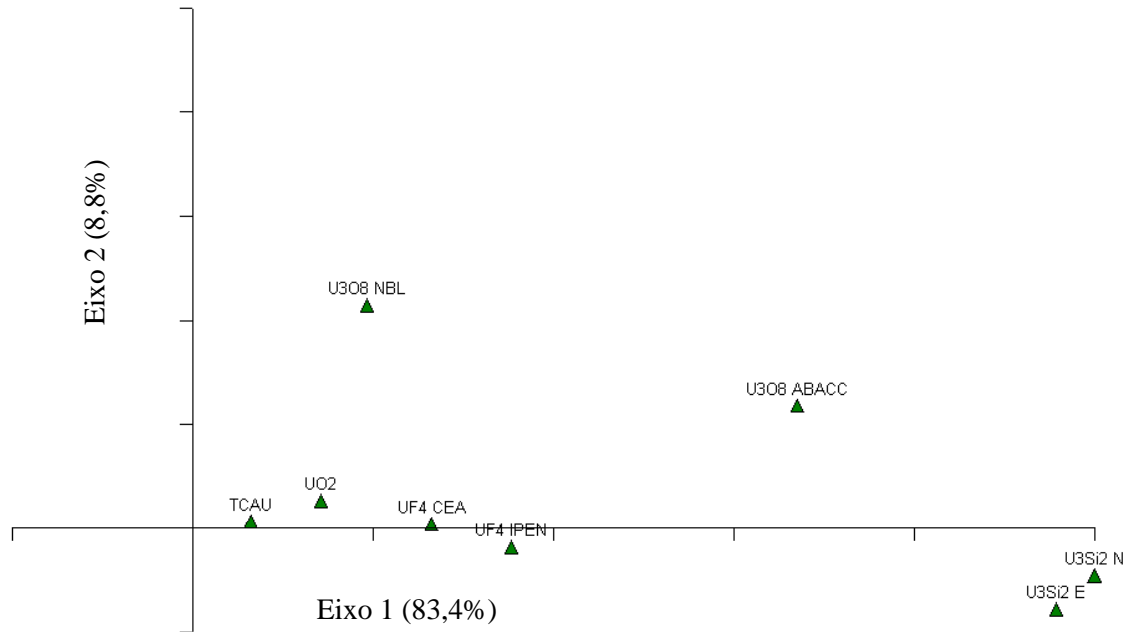


FIGURA 29 – Análise de Componentes Principais (PCA) das impurezas TR das Amostras 1 e 2 ($U_3Si_2 N$ e E respectivamente) e dos compostos de urânio do banco de dados

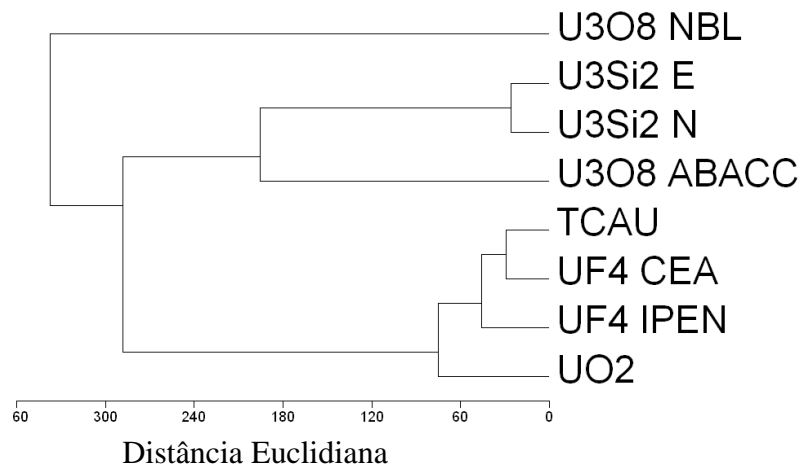


FIGURA 30 – Análise de Agrupamento (Cluster) das impurezas TR das Amostras 1 e 2 ($U_3Si_2 N$ e E respectivamente) e dos compostos de urânio do banco de dados

Na tentativa de separar o UF₄ da França dos demais compostos de urânio nacionais, relacionaram-se três impurezas, Ce, La e Y, num gráfico ternário de proporcionalidade, conforme FIG.31. Escolheu-se o elemento Ce devido sua abundância em minérios presentes em solo brasileiro; os elementos La e Y apresentaram linearidade quando inseridos num histograma. Observa-se que o UF₄ da França separou-se dos compostos nacionais e permaneceu agrupado às Amostras 1 e 2 de U₃Si₂ na região entre 0,50 e 0,62 para o Ce, 0,20 e 0,32 para o La, e 0,12 e 0,25 para o Y, evidenciando similaridades.

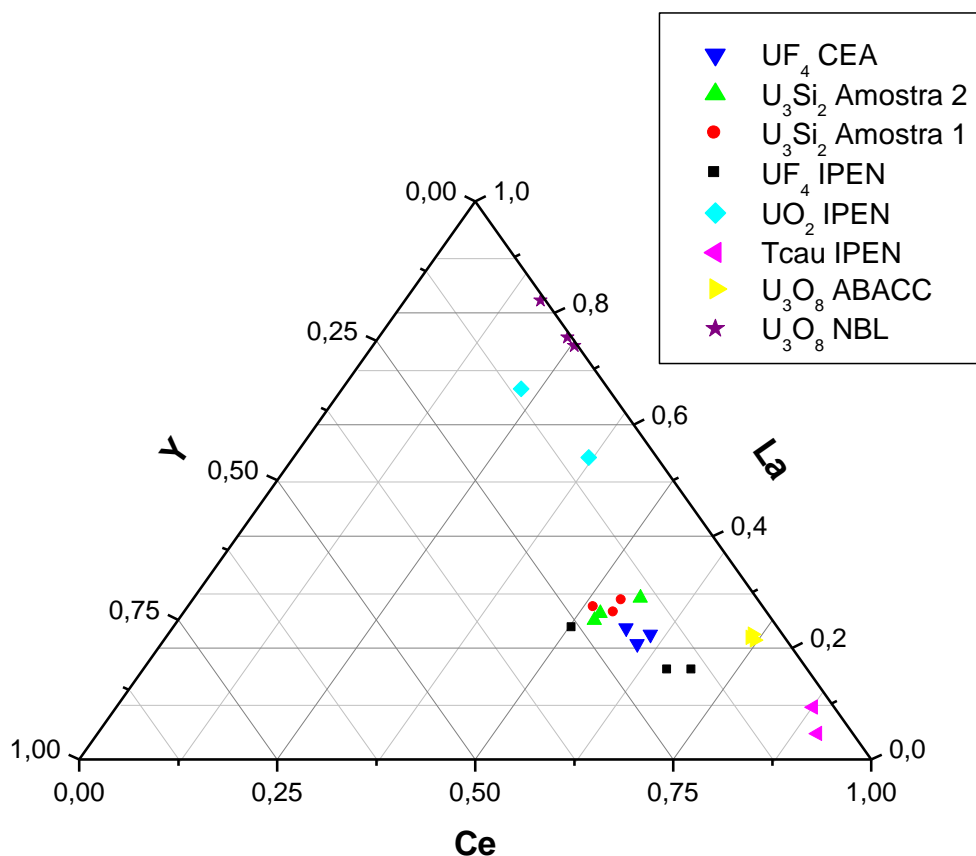


FIGURA 31 – Gráfico ternário dos compostos de urânio do banco de dados e das Amostras 1 e 2 de U₃Si₂, relacionando as impurezas Ce, La e Y

A FIG. 32 mostra o com maior clareza a similaridade encontrada entre os compostos de urânio da França e das Amostras 1 e 2 de U₃Si₂. Suspeita-se que as Amostras 1 e 2 de U₃Si₂ também sejam provenientes da França.

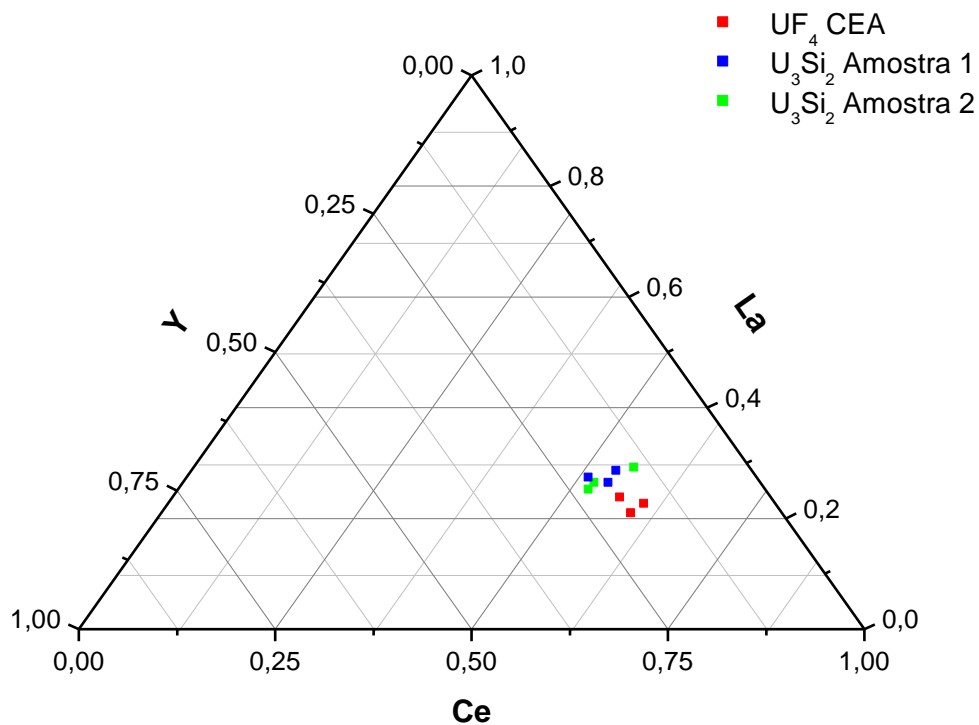


FIGURA 32 – Gráfico ternário dos compostos de urânio: UF₄ CEA e Amostras 1 e 2 de U₃Si₂, relacionando as impurezas Ce, La e Y

Relatório Final: identificaram-se as amostras como U₃Si₂, as quais apresentaram estruturas cristalinas distintas identificadas pela não semelhança nas fases cristalográficas; assim, sabe-se que as amostras passaram por diferentes processos de fabricação. As micrografias para ambas mostraram-se semelhantes: partículas facetadas e de tamanho irregulares; no entanto, o tamanho médio das partículas está distribuído em desiguais regiões. Por meio das medidas de razão isotópica, sabe-se que apenas a Amostra 2 é enriquecida isotopicamente em aproximadamente 20% no isótopo ²³⁵U, e nenhuma delas provém de reprocessamento de combustível nuclear por não apresentarem o isótopo ²³⁶U. Ambas as amostras apresentam níveis de concentração de impurezas TR semelhantes, no entanto, por meio do gráfico ternário relacionando as impurezas Ce, La e Y, suspeita-se que sejam provenientes do mesmo país que o composto UF₄ CEA, França.

5.5 Laudo criminal do evento em estudo

Os materiais encontrados foram identificados como Siliceto de urânio (U_3Si_2) conforme laudos técnicos presentes nos itens 5.3.1 e 5.3.2, emitidos pelos laboratórios que compõem a Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Forense Nuclear, sob a coordenação do Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, funcionário do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP). Conforme documentado, os materiais ainda não estão categorizados no Brasil no banco de dados forense e não apresentam riscos imediatos em termos radioativos. A intenção de uso por parte dos criminosos não foi qualificada, porém a quantidade apreendida, cerca de 30g, leva a crer que se pretendia apenas demonstrar a posse do material para futura comercialização. O composto em questão é comumente manipulado na fabricação de combustível para reatores nucleares de pesquisa tipo piscina, como o Reator Nuclear IEA-RI do IPEN-CNEN/SP em operação no Centro do Reator de Pesquisa (CRPq), localizado a Av. Professor Lineu Prestes, 2.242, São Paulo, Brasil. Segundo informações coletadas no referido Instituto, nesse processo são utilizadas quantidades de Siliceto de urânio importadas do Compagnie Pour L'Etude et La Realisation de Combustible Atomiques (CERCA), França.

No Brasil, o IPEN-CNEN/SP é a única Instituição que manipula e processa regularmente quantidades expressivas de U_3Si_2 para esse fim. Todo processo de fabricação do combustível é desenvolvido no Centro do Combustível Nuclear (CCN), sob a coordenação da Dra. Elita Urano de Carvalho Frajndlich. Além do CCN manipulam o produto: profissionais do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) coordenado pela Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, e profissionais do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) cujo responsável é a Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani. No CQMA os ensaios químicos são realizados pela equipe da Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim do Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQA), e pela equipe do Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica (LCQI).

Segundo a direção do IPEN-CNEN/SP, todo material de origem nuclear dentro das instalações está sob salvaguardas e é contabilizado sob a égide do tratado INFCIRC435 com a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e a Agência Brasileiro - Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares (ABACC). A ABACC é um organismo binacional criado pelos governos do Brasil e da Argentina, e é responsável por verificar o uso pacífico dos materiais, e administrar o Sistema Comum de Contabilidade e Controle de Material Nuclear (SCCC). Verificando os registros de materiais mantidos pelo serviço de

salvaguardas do IPEN-CNEN/SP e após a inspeção física nos locais de armazenamento e nos ambientes envolvidos com a manipulação dos materiais apreendidos, não foram constatadas irregularidades ou diferenças mensuráveis entre os valores declarados e aqueles presentes nos laboratórios.

Entretanto, os indícios levantados nesta investigação apontam, inicialmente, a possibilidade de o material ter sido desviado dentro das instalações do IPEN-CNEN/SP. Não houve indícios definitivos sobre o local, entretanto, considerando-se a pequena quantidade apreendida, deve-se avaliar a hipótese de que pequenas quantidades (inferiores àquelas detectadas pelos atuais meios de contabilidade de material) possam ter sido, ao longo do tempo, retiradas paulatinamente do Instituto.

Sugere-se o encaminhamento desse laudo para as autoridades estaduais, federais e à Comissão Nacional de Energia Nuclear, para o aprofundamento das investigações e avaliação de possíveis contatos externos com o intuito de comercialização do material furtado.

5.6 Informações adicionais

5.6.1 Separação química

Para a determinação de impurezas das amostras em estudo, realizou-se uma separação química pela técnica de troca iônica. Desse modo, primeiramente calibrou-se a coluna de separação química utilizando-se soluções padrão sintéticas, contendo todos os elementos de interesse a uma concentração de 50ng g^{-1} . No processo de dissolução, seguiu-se o mesmo procedimento para conversão do meio ácido nítrico para ácido clorídrico empregado nas amostras. Percolaram-se 10mL da solução amostra pela resina e 15mL de HCl 10mol L^{-1} como eluente para remoção de possíveis quantidades ainda remanescentes dos elementos na resina. Coletaram-se alíquotas de 2mL, analisaram-se frações no HR-ICP-MS, e obtiveram-se por meio dos resultados, as curvas de eluição dos elementos TR conforme FIG.33.

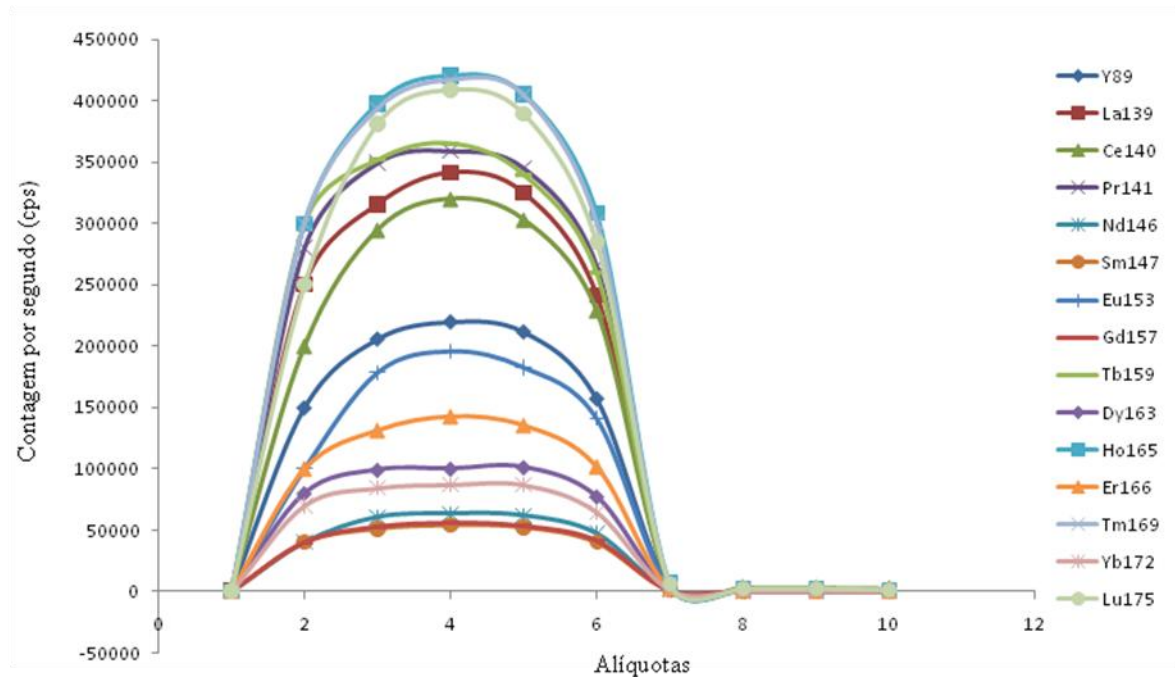


FIGURA 33 – Curvas de eluição dos elementos terras raras

Pela FIG.33 observa-se, conforme esperado, a não retenção na resina dos elementos TR. Observa-se ainda que ao eluir a alíquota de número 4 do eluente, todos os elementos foram separados em sua totalidade.

5.6.2 Limite de detecção

Limite de detecção (LD) pode ser definido como a menor concentração de um elemento em solução que pode ser detectado com 95% de certeza. Considera-se um importante meio para averiguar e garantir a qualidade de determinados sistemas de análise e é um dos critérios laboratoriais geralmente utilizados na validação de um método. Esse limite foi então determinado para cada um dos elementos de interesse para a técnica de HR-ICP-MS, por meio da utilização do critério: *Branco* + 3*s*, em que *s* representa o desvio padrão da intensidade das correntes iônicas obtidas na medição das soluções denominadas branco (ULRICH, 2001; INMETRO, 2003).

Utilizaram-se oito soluções branco na determinação do LD e prepararam-nas do mesmo modo que as amostras, submetendo-as aos processos de abertura e separação, no entanto sem a presença dos analitos de interesse. Os valores obtidos estão descritos na TAB.22 e comparados com dados da literatura.

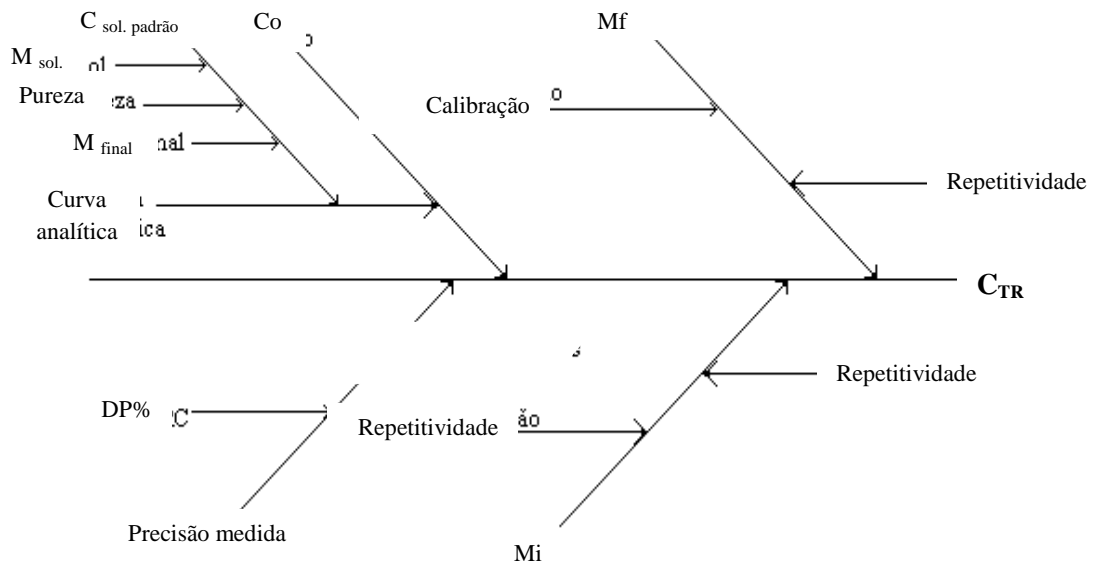
TABELA 22 – Limites de detecção

Elemento	Limite de Detecção (ng g ⁻¹)		
	Nesse trabalho	Ulrich (2001)	Malhotra (1999)
Y	0,002	0,1	-
La	0,002	0,2	-
Ce	0,004	0,2	7,2
Pr	0,001	0,2	-
Nd	0,011	0,2	-
Sm	0,007	0,3	4,0
Eu	0,001	0,1	0,4
Gd	0,002	0,2	5,2
Tb	0,001	0,1	-
Dy	0,001	0,2	1,1
Ho	0,0001	0,1	-
Er	0,0004	-	-
Tm	0,0001	0,1	-
Yb	0,002	0,2	-
Lu	0,001	0,1	-

5.6.3 Resultados analíticos com incertezas associadas

Durante vários anos o conceito de incerteza da medida têm sido discutido por especialistas. Segundo o *Eurochem/Citac Guide* o termo incerteza da medida pode ser definido como "um parâmetro associado com o resultado da medida que caracteriza a dispersão de valores que razoavelmente são atribuídos para o mensurando". A incerteza do resultado pode originar de diversas fontes como amostragem, efeitos matriz e interferente, condições ambientais, incertezas de massas e de equipamentos volumétricos, valores de referência, aproximações e suposições incorporadas no método da medida e no procedimento, e variações randômicas. Nesse trabalho considerou-se a estimativa da incerteza combinada, na qual se tratou cada fonte de incerteza separadamente obtendo-se a contribuição de cada fonte. Ao final obteve-se a incerteza global do método (EUROCHEM/CITAC, 2000).

Na FIG.34 está apresentado o diagrama de causa e efeito o qual identifica as fontes de incerteza associadas a todo o processo do método empregado na determinação das impurezas TR.



Fonte: Ulrich, J. C., 2001

FIGURA 34 – Diagrama de causa e efeito de cada fonte de incerteza do método

Na qual C é a concentração, Co é a alíquota analisada no equipamento, M é a massa, Mi é a massa inicial, Mf é a massa final, $DP\%$ é o desvio padrão percentual e C_{TR} é a concentração final de TR.

Apresentam-se nas TAB.23 e 24 os resultados das impurezas TR nos compostos de urânio estudados, com a incerteza associada a cada medida.

TABELA 23 – Concentração dos elementos com incertezas associadas, incerteza expandida

U(C)^a, em: U₃Si₂ IPEN, U₃Si₂ CERCA, TCAU e UF₄ IPEN

Elemento	U ₃ Si ₂ IPEN ng g ⁻¹	U ₃ Si ₂ CERCA ng g ⁻¹	TCAU ng g ⁻¹	UF ₄ IPEN ng g ⁻¹
Y	62,62 ± 3,76	64,8 ± 10,5	2,46 ± 0,15	24,4 ± 1,46
La	121,6 ± 10,94	116,6 ± 14,1	4,23 ± 0,38	22,2 ± 2
Ce	243,9 ± 21,95	235,0 ± 32,5	65,67 ± 5,91	96,6 ± 8,7
Pr	28,6 ± 1,72	23,6 ± 1,42	0,44 ± 0,03	12,0 ± 0,7
Nd	81,88 ± 4,91	58,9 ± 8,66	5,0 ± 0,3	17,2 ± 1,0
Sm	15,13 ± 0,91	12,0 ± 4,2	1,37 ± 0,08	5,2 ± 0,3
Eu	3,08 ± 0,34	3,17 ± 0,35	0,41 ± 0,05	1,4 ± 0,15
Gd	14,45 ± 1,88	11,1 ± 1,4	1,14 ± 0,14	4,3 ± 0,56
Tb	2,47 ± 0,32	2,0 ± 0,3	0,20 ± 0,03	1,1 ± 0,14
Dy	14,2 ± 1,56	13,0 ± 1,4	0,32 ± 0,04	5,8 ± 0,6
Ho	1,67 ± 0,18	3,00 ± 0,33	< LD	0,91 ± 0,1
Er	10,9 ± 1,2	12,29 ± 1,01	0,11 ± 0,01	3,32 ± 0,36
Tm	1,31 ± 0,08	1,40 ± 0,08	< LD	0,19 ± 0,01
Yb	10,85 ± 1,41	10,50 ± 1,37	0,30 ± 0,04	3,7 ± 0,48
Lu	1,71 ± 0,15	1,60 ± 0,14	0,11 ± 0,01	0,36 ± 0,03

- a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência k=2, para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

O nível de incerteza expandida para os elementos Y, Pr, Nd, Sm e Tm encontrou-se por volta de 0,06; La, Ce e Lu 0,09; Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb entre 0,11 e 0,13. No entanto, encontraram-se níveis de incerteza mais elevados para alguns elementos do U₃Si₂ CERCA: La, Ce, Y e Nd de 0,12 a 0,16, e Sm 0,35. Ainda, o U₃O₈ ABACC S49: Y 0,47 e Er 0,3. Para os elementos citados desses dois compostos, a fonte de incerteza de maior contribuição encontrou-se na precisão da medida; possivelmente pelo reduzido número de contagens por segundo, resultando num alto desvio padrão percentual das medidas.

TABELA 24 – Concentração dos elementos com incertezas associadas em: UF₄ CEA, UO₂ IPEN, U₃O₈ NBL e U₃O₈ ABACC S49

Elemento	UF₄ CEA ng g⁻¹	UO₂ ng g⁻¹	U₃O₈ NBL ng g⁻¹	U₃O₈ S49 ng g⁻¹
Y	16,3 ± 0,98	0,72 ± 0,04	2,2 ± 0,13	23,3 ± 11,0
La	19,8 ± 1,78	4,44 ± 0,4	334,3 ± 14,2	125,9 ± 14,0
Ce	53,0 ± 4,78	2,25 ± 0,2	73,0 ± 6,57	425,9 ± 30,8
Pr	11,5 ± 0,7	0,29 ± 0,02	2,2 ± 0,13	32,3 ± 2,2
Nd	14,00 ± 0,84	0,64 ± 0,04	5,8 ± 0,35	101,5 ± 8,35
Sm	3,10 ± 0,19	3,41 ± 0,2	87,4 ± 5,24	36,3 ± 3,9
Eu	1,16 ± 0,13	0,60 ± 0,07	0,6 ± 0,07	1,49 ± 0,16
Gd	7,3 ± 0,95	12,09 ± 1,57	3,6 ± 0,47	11,5 ± 0,9
Tb	0,64 ± 0,08	0,18 ± 0,02	0,19 ± 0,02	1,9 ± 0,25
Dy	2,6 ± 0,29	0,06 ± 0,01	0,46 ± 0,05	9,9 ± 1,09
Ho	0,4 ± 0,04	< LD	< LD	1,0 ± 0,11
Er	1,53 ± 0,17	< LD	0,09 ± 0,01	3,9 ± 1,1
Tm	< LD	< LD	< LD	0,027 ± 0,002
Yb	2,22 ± 0,29	< LD	0,24 ± 0,03	2,0 ± 0,26
Lu	0,29 ± 0,03	< LD	0,10 ± 0,01	0,23 ± 0,02

- a. Resultante do produto da incerteza combinada por um fator de abrangência k=2, para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

CONCLUSÕES

Uma investigação criminal na área forense nuclear é uma atividade complexa que envolve especialistas de diversas áreas do conhecimento, altamente qualificados, conforme descrito anteriormente. Essa qualificação é alcançada com a formação de especialistas e por meio de exercícios que demonstrem não somente a capacitação técnica dos profissionais e laboratórios envolvidos, como também o preparo para o trabalho em equipe. Desse modo, a realização do exercício proposto neste trabalho atingiu todos os objetivos, uma vez que permitiu avaliar e melhorar a efetividade de técnicas e métodos forenses nucleares; avaliar os recursos de caracterização; promover uma discussão sobre os requisitos/ critérios técnicos para uma conexão com os dados obtidos do cenário criado; iniciar discussões referentes a um quadro classificado de determinações judiciais para decidir se as apreensões são semelhantes, com base na caracterização dos materiais.

Nesse trabalho foi também demonstrado que a ação desenvolvida pela Rede Nacional de Laboratórios em Ciência Nuclear, nos diversos segmentos, permitiu o levantamento de informações fundamentais num evento forense, as quais são inseridas num banco de dados que levam a conclusão de um caso forense nuclear. Cita-se ainda a necessidade da ação preventiva de um protocolo estabelecido, bem como uma equipe treinada e capacitada para a execução de um plano de ação.

A sequência de atos empregada que está contida no Modelo do Plano de Ação sugerido pelo ITWG mostrou-se eficaz, provendo as informações necessárias quando de uma apreensão de um material nuclear, de maneira clara e eficiente. As três etapas de avaliação que compreendem as análises física, química e isotópica foram imprescindíveis para que houvesse um correto julgamento das informações obtidas em cada fase. Observou-se ainda a extrema importância da criação de um banco de dados nacional com propósitos forenses nucleares, uma ferramenta fundamental no processo de caracterização de materiais para esse fim.

O método utilizado para a separação das terras raras seguido pela análise no HR-ICP-MS mostrou-se satisfatório, além de possuir grande vantagem sobre a análise direta, especialmente quando se determinam os elementos terras raras em matrizes complexas como o urânio e em níveis de ultra traços. O método também apresenta potencial aplicação no

campo da ciência forense nuclear em que os elementos terras raras podem ser usados para a avaliação da origem de amostras desconhecidas. Desse modo, por meio do protocolo forense nuclear foi possível a caracterização do U_3Si_2 e pode-se encontrar uma assinatura química para as amostras de U_3Si_2 do IPEN e da França, CERCA, e do UF_4 CEA por meio dos elementos Ce, La e Y. A determinação da idade dos materiais em estudo pode seguramente ser determinada e poderá ser realizada em trabalhos futuros.

Embora mundialmente tenha ocorrido uma diminuição de incidentes envolvendo materiais nucleares, conforme relatos da AIEA, o número ainda é relativamente alto, representando um risco à sociedade. Assim, a comunidade nuclear precisa estar preparada. Ainda que o Brasil não esteja numa região de risco, faz-se necessária uma estrutura implantada para possíveis emergências, com pronta resposta a prováveis ameaças nessa região. Dessa forma, esse trabalho vem contribuir com a ciência forense nuclear.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. Operações de Troca Iônica. Apostila da disciplina QFL-754 “Operações de troca iônica” – Curso de Pós Graduação. São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1972.

AIEA. The Radiological Accident in Goiânia. Relatório apresentado pela AIEA sobre o acidente radiológico em Goiânia, datado de 16 de setembro de 1988. Disponível em : <http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub815_web.pdf>. Acesso em Fevereiro de 2009.

AIEA. Calculating the New Global Nuclear Terrorism Threat, IAEA Press Centre. Apresenta informações relativas a ataques terroristas, datadas de 01 de janeiro de 2001. Disponível em: <<http://www.nci.org/01NCI/11/iaea-pr-1.htm>>. Acesso em: Janeiro de 2010.

AIEA - International Atomic Energy Agency, *Nuclear Forensic Support, Technical Guidance - Reference Manual*. IAEA Nuclear Security Series, n. 2, 2006.

AIEA Research Coordinating Meeting on *Application of Nuclear Forensics in Illicit Trafficking of Nuclear and other Radioactive Material*, Working Paper. IAEA, VIC, Viena, 10-12 December 2008.

AIEA Illicit Trafficking Database (ITDB) - *IAEA information system on illicit trafficking and other unauthorized activities involving nuclear and radioactive materials*. Apresenta dados atualizados sobre apreensões de material nuclear e radioativo reportados à ITDB até setembro de 2010. Disponível em: <<http://www-ns.iaea.org/downloads/security/itdb-fact-sheet.pdf>>. Acesso em: Janeiro de 2011.

AIGNER, M. *Davies and Gray Potentiometric Titration applied in Uranium Lab*. Initially: ULAB – PROCEDURE n. 9, 1995, p. 4.

ANDERSON, R., *Sample Pretreatment and Separation*. London, John Wiley & Sons, 1987.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Editora Bookman, Porto Alegre, 2001. cap. 5, Líquidos e sólidos, p. 336.

AZEVEDO, J. S., SERAFIM, A., COMPANY, R., BRAGA, E.S., FÁVARO, D.I., BEBIANNO, M.J. Biomarkers of exposure to metal contamination and lipid peroxidation in the benthic fish *Cathorops spixii* from two estuaries in South America, Brazil. **Ecotoxicology**, p. 1001-1010, 2009.

BAILEY, M.; BIRCHALL, A.; BISHOP, L.; ETHERINGTON, G.; EVANS, B.; FRASER, G.; GROSS, R.; MAGUIRE, H.; SHAW, K.; WILKINS, B. Individual Monitoring Conducted by the Health Protection Agency in the London Polonium-210 Incident. Trata sobre informações do assassinato do ex-espião russo Alexander Litvinenko, 2007. Site da AIEA. Disponível em: <<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/41/092/41092741.pdf>>. Acesso em 24 de julho de 2011.

BÜRGER, S.; RICIPUTI, L. R. *A rapid isotope ratio analysis protocol for nuclear solid materials using nano-second laser-ablation time-of-flight ICP-MS*. Journal of Environmental Radioactivity, p. 970-976, 2009.

CANTAGALLO, M. I. C., RODRIGUES, C. *Aplicação do método de titulação redox para a determinação de urânio*. Publicação IPEN 70, agosto de 1985, São Paulo. Disponível em: <www.ipen.br/biblioteca/ipen/1985/02266.pdf>. Acesso em: Fevereiro de 2009.

CAPANNESI, G., VICINI, C., ROSADA, A., AVINO, P. *Characterization of a suspect nuclear fuel rod in a case of illegal international traffic of fissile material*. Forensic Science International 199 (2010) e15-e21.

Department of Homeland Security. "National Strategy For Homeland Security". Apresenta informações sobre o departamento de segurança nacional dos Estados Unidos, datadas de 31 de outubro de 2007. Disponível em: <http://www.dhs.gov/xlibrary/assets/nat_strat_hls.pdf>. Acesso em: 02 de Março de 2011.

Department of Homeland Security. "History: Who Became Part of the Department?". Apresenta informações sobre o departamento de segurança nacional dos Estados Unidos, datadas de 22 de agosto de 2008a. Disponível em: <http://www.dhs.gov/xabout/history/editorial_0133.shtm>. Acesso em: 02 de Março de 2011.

Department of Homeland Security. Homeland Security Act of 2002. Apresenta informações sobre o departamento de segurança nacional dos Estados Unidos, datadas de 28 de novembro de 2008b. Disponível em: <http://www.dhs.gov/xabout/laws/law_regulation_rule_0011.shtm>. Acesso em: 02 de Março de 2011.

Department of Homeland Security. Domestic Nuclear Detection Office. Apresenta informações sobre o departamento de segurança nacional dos Estados Unidos, datadas de 26 de agosto de 2009. Disponível em: <http://www.dhs.gov/xabout/structure/editorial_0766.shtm>. Acesso em: 02 de Março de 2011.

ESARDA - European Safeguards Research and Development Association, *Uranium Assay by Titration Method*. ESARDA Bulletin, n 40, dezembro de 2008, p 85-86. Apresenta informações sobre método de titulação do urânio. Disponível em: <http://esarda2.jrc.it/db_proceeding/mfile/B_2008_040_18.pdf>. Acesso em: Abril de 2009.

EUROCHEM/CITAC GUIDE. **Quantifying uncertainty in analytical measurement**. Editors: ELLISON, S.L.R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A., 2nd. Ed., 2000.

FURUSAWA, H. A.; SARKIS, J. E. S.; KAKAZU, M. H.; RODRIGUES, C. *Uranium isotopic analyses by using a sector field inductively coupled plasma mass spectrometer*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 242, n. 3, p. 647-651, 1999.

GILMORE, G. R. *Practical Gamma-ray Spectrometry*. 2.ed. Warrington, U.K.: John Wiley & Sons, Ltda., 2008. cap. 1, radioactive decay and the origin of gamma and x-radiation. p. 22-24.

Global Security Newswire by National Journal Group. *Nuclear Forensics Echo "CSI" Show, Scientists Say*. Apresenta informações sobre a ciência forense nuclear, datadas de 22 de Julho de 2008. Disponível em: <http://www.nti.org/d_newswire/issues/2008/7/22/8984EF34-2521-4249-BCBA-501B79414A2E.html>. Acesso em: Março de 2009.

GLOBO. Meio Ambiente - Apreendidos 450 kg de material radioativo no Amapá. Apresenta matéria sobre apreensão de material radioativo, datada de 23 de janeiro de 2010. Disponível em: <<http://notapajos.globo.com/lernoticias.asp?id=31532&tit=Apreendidos%20450%20kg%20de%20material%20radioativo%20no%20Amapa%E1>>. Acesso em: 28 de Janeiro de 2010.

GOODHEW, P. J., *Electron Microscopy and Analysis*, Wykeham Publications (London) Ltda., London and Winchester, 1975.

GOVTRACK. A civic Project to track Congress. H.R. 730: Nuclear Forensic and Attribution Act. Congressional Research Service Summary. Apresenta informações relativas ao Congresso dos Estados Unidos, datada de 16 de fevereiro de 2010. Disponível em: <<http://www.govtrack.us/congress/bill.xpd?bill=h111-730&tab=summary>>. Acesso em: 2 de Março de 2011.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. Revisão: 01 – Março/2003.

IPEN-CNEN/SP História do Combustível Nuclear no IPEN, Centro do Combustível Nuclear – CCN. Apresenta informações sobre combustível nuclear. Disponível em: <<http://bemtevi2.ipen.br/sitio/index.php?idc=368>>. Acesso em: Março de 2008.

ITWG – *The Nuclear Forensics International Technical Working Group*. Round Robin 3 Exercise, after action and lessons learned report. December 16, 2010.

JORDAN, M., FINN, P. *Radioactive Poison Killed Ex-Spy*. The Washington Post, Washington Post Foreign Service. Disponível em: <<http://www.washingtonpost.com/wp-dyn/content/article/2006/11/24/AR2006112400410.html>>, 25 de novembro de 2006. Acesso em: agosto de 2011.

JORNAL A FOLHA DE SÃO PAULO. Minério radioativo é extraído sem fiscalização no Amapá, diz Polícia Federal. Apresenta informações sobre a extração ilegal de minérios no norte do Brasil, datadas de 28 de dezembro de 2008. Disponível em:

<<http://pib.socioambiental.org/pt/noticias?id=63234>>. Acesso em: Janeiro de 2009.

KIRCHNER, G.; KROGER, E. A., The Litvinenko Polonium-210 case – German experiences. Trata sobre informações do assassinato do ex-espião russo Alexander Litvinenko, Site da AIEA, 2007. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/092/41092724.pdf>. Acesso em 24 de julho de 2011.

LaMONT, S. P.; HALL, G. *Uranium age determination by measuring the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 264, n. 2, p. 423-427, 2005.

MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C., *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*. Quim. Nova, v 38, p 111-117, São Paulo, 2005.

MAYER, K.; WALLENIS, M.; FANGHÄNEL, T. *Nuclear forensic science – From cradle to maturity*. Journal of Alloys and Compounds, v. 444-445, p. 50-56, 2007a.

MAYER, K.; WALLENIS, M.; RAY, I.; THIELE, H. *Recent Experience in Nuclear Forensic Science. Institute for Transuranium Elements (ITU) Karlsruhe, Germany*. European Commission, Joint Research Centre, 2007b.

MAYER, K.; WALLENIS, M.; HEDBERG, M.; LÜTZENKIRCHEN, K. *Unveiling the history of seized plutonium through nuclear forensic investigations*, Radiochim. Acta 97, p. 261-264, 2009.

McDOWELL, C. A. *Mass Spectrometry*. New York, N.Y.: McGraw-Hill Book Company Inc., 1963.

MONTASER, A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, USA: Wiley-VCH Inc., 1998.

MOHTADI, H., Murshid, A.P. Risk analysis of Chemical, Biological and Radionuclear Threats: Implications for Food Security. *Society for Risk Analysis* 29 (2009).

O Diário do Norte do Paraná. Material radioativo é apreendido em ônibus de linha na BR-376, em Marialva. Apresenta informações sobre apreensão de material radioativo, datadas de 18 de janeiro de 2010. Disponível em: <<http://www.odiario.com/odiario/noticia/234193>>. Acesso em: 28 de Janeiro de 2010.

OXFORD, V., *Needed: A Comprehensive Nuclear Forensics and Attribution Act*. Domestic Preparedness Journal, 2010. Apresenta informações relativas à segurança nacional dos Estados Unidos. Disponível em: <http://www.domesticpreparedness.com/commentary/viewpoint/Needed%3A_A_Comprehensive_Nuclear_Forensics_and_Attribution_Act/>. Acesso em: 02 de Março de 2011.

PADILHA, A. F.; AMBROSIO, F. F. *Técnicas de Análise Microestrutural*. Editora Hemus, Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP, IPEN, 1985, p. 45.

PUC-Rio, **Os íons Terras Raras**. Certificação digital número 0313430/CA. Apresenta informações sobre os elementos terras raras. Disponível em: http://www.lambda.maxwell.ele.puc-rio.br/10657/10657_4.PDFXXvmi=fqMMkV4UhGrK7PFkvgSZIKthLjwNKJL1azOuuSqMATxHKe2guVfeGKwr45gPO3R0CGu7AWUbQtSCIVSeS9szT12Z7iOVmHWZns7Xp29hv3Tf0MtSWWsRZvQ6PG3cn0bMsjLTmVbT0590SDTPBnIATzHJgKWFL9rfsd9PakJapSbjv5a8tSIosq9Jb6pXfRdI6mxgHir8bDsIJDQdwAD01MKdSab93oR9LqqtJSDVv6EgJvtg67h7U2kNcwWfVPPi. Acesso em: 08 de Maio de 2011.

RODRIGUES, D. L. Organización de la Comisión Nacional de Energía Nuclear de Brasil para el atendimento a las emergências. Resumen del trabajo presentado en congreso. Perú, 1997.

RODRIGUES, D. L. *Impacto radiológico debido ao transporte de radiofármacos do IPEN – CNEN/SP*. 2009. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ROSENTAL, S., *Terras raras*. Comunicação técnica elaborada para o livro: Rochas Mineraias Industriais: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Mineraias Industriais: Usos e Especificações. Capítulo 36, p. 817-840. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM. Rio de Janeiro, Dezembro de 2008.

SARKIS, J. E. S. *Establishment of Procedures and Techniques for Nuclear Forensic Investigations*. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN); Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2007.

SOMMERS, J.; CUMMINGS, D.; GIGLIO, J.; CARNEY, K. "Age" determination of irradiated materials utilizing inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) detection, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, p. 591-595, 2009.

STEFÁNKA, Z.; KATONA, R.; VARGA, Z. *Laser ablation assisted ICP-MS as a tool for rapid categorization of seized uranium oxide materials based on isotopic composition determination*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, p. 1030-1033, 2008.

SVEDKAUSKAITE-LEGORE, J.; MAYER, K.; MILLET, S.; NICHOLL, A.; RASMUSSEN, G.; BALTRUNAS, D. *Investigation of the isotopic composition of lead and of trace elements concentrations in natural uranium materials as a signature in nuclear forensics*. *Radiochim. Acta* 95, p. 601-605, 2007.

UFSC - Revista eletrônica do Departamento de Química. Química nuclear - O núcleo instável. Apresenta informações sobre química nuclear e série de decaimento do urânio. Disponível em: < <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/nuclear/introducao.html>>. Acesso em: 19 de Janeiro de 2011.

ULRICH, J. C. *Determinação de impurezas em compostos de urânio por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HR-ICPM)*. 2001. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

VARGA, Z.; SURÁNYI, G. *Production date determination of uranium-oxide materials by inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Analytica Chimica Acta – ScienceDirect*, v. 599, p. 16-23, 2007.

VARGA, Z.; KATONA, R.; STEFÁNKA, Z.; WALLENIUS, M.; MAYER, K.; NICHOLL, A. *Determination of Rare-earth Elements in Uranium-bearing Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, *Talanta*, 2009.

WALDRON, J. D. *Advances in mass spectrometry*, New York, The Macmillan Company, 1959.

WALLENIUS, M.; MAYER, K.; RAY, I. *Nuclear forensic investigations: Two cases studies*, *Forensic Science International*, v. 156, p. 55-62, 2006.

WALLENIUS, M.; LUTZENKIRCHEN, K.; MAYER, K.; RAY, I.; HERAS, L. A.; BETTI, M.; CROMBOOM, O.; HILD, M.; LYNCH, B.; NICHOLL, A.; OTTMAR, H.; RASMUSSEN, G.; SCHUBERT, A.; TAMBORINI, G.; THIELE, H.; WAGNER, W.; WALKER, C.; ZULEGER, E. *Nuclear forensic investigations with a focus on plutonium*, *Journal of Alloys and Compounds*, 57-62, 2007.

World Health Organization. Food Safety Issues. Terrorism threats to food. Guidance for Establishing and Strengthening Prevention and Response Systems. Department of Food Safety, Zoonoses and Foodborne Disease Cluster on Health Security and Environment. May, 2008.