



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

Determinação da atividade de emissores beta e gama em rejeitos  
radioativos operacionais da central nuclear de Angra

Lucas Stano Junqueira

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

**Orientador:**

**Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva**

São Paulo

2023

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Determinação da atividade de emissores beta e gama em rejeitos  
radioativos operacionais da central nuclear de Angra**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

**Lucas Stano Junqueira**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

**Orientador:**

**Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva**

São Paulo

2023

Lucas Stano Junqueira

Determinação da atividade de emissores beta e gama em rejeitos radioativos operacionais da central nuclear de Angra./ Lucas Stano Junqueira. – São Paulo, 2023-

74p.

Orientador: Paulo Sergio Cardoso da Silva

Dissertação (Mestrado) – IPEN

Autarquia Associada À Universidade de São Paulo

Programa de Pós-Graduação, 2023.

1. Radionuclídeos de difícil medição 2. Separação radioquímica 3. Medidas de radiação I. Paulo Sergio Cardoso da Silva II. IPEN. III. Autarquia Associada À Universidade de São Paulo. IV. Determinação da atividade de emissores beta e gama em rejeitos radioativos operacionais da central nuclear de Angra.

Lucas Stano Junqueira

# **Determinação da atividade de emissores beta e gama em rejeitos radioativos operacionais da central nuclear de Angra.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Trabalho aprovado. São Paulo, 27 de fevereiro de 2023:

---

**Paulo Sergio Cardoso da Silva**  
Orientador

---

**Fernando Carlos Araujo Ribeiro**  
Integrante da banca

---

**Maria Ângela de Barros Correia  
Menezes**  
Integrante da banca

São Paulo  
2023

# Agradecimentos

Agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado.

Antes de começar a agradecer, quero dizer que eu jamais agradeceria ninguém por mera formalidade ou boas práticas sociais, todas as palavras escritas aqui são genuínas e dirigidas às pessoas que fizeram parte desta caminhada.

Agradeço ao Guilherme Zahn pelo bom humor quase inabalável que animou meus dias no CERPq, por todas as conversas sem pé nem cabeça que tivemos, por sua grande disposição para ajudar em qualquer assunto que estivesse a seu alcance, por tudo que me ensinou ao longo destes anos e por todo carinho demonstrado a sua maneira.

Agradeço ao Frederico Genezini, por toda ajuda em assuntos paralelos ao meu mestrado e principalmente por me aturar falando besteira a tarde toda em sua sala. Eu não esqueci que você acabou com meus sonhos e nunca vou esquecer, porque isso foi muito importante também.

Agradecer aos professores Francisco de Souza, Mauricio Moralles e Mauro Dias por todas as dúvidas tiradas sobre suas disciplinas e também por todas as dúvidas tiradas sobre temas totalmente desconexos com meu mestrado.

Agradeço aos meus pais que ajudaram muito a tornar este sonho em realidade.

Agradeço ao Mateus Assis, pela companhia no sofrimento diário da época em que tudo dava errado no laboratório.

Agradeço ao Matheus Angelini por todos os momentos, desde o começo da iniciação científica até o final do mestrado, se tornando um grande amigo.

Por último e mais importante, gostaria de agradecer meu orientador, Paulo Sergio, pela infinita paciência, por sempre ter ajudado desde em coisas simples até as mais complexas, por se disponibilizar em finais de semanas, feriados e férias, pela calma inacreditável, pelas brincadeiras, discussões idiotas, conversas aleatórias, pausas para o café (foram muitas), por todos os ensinamentos que foram muito além do âmbito deste trabalho, pelas oportunidades oferecidas e pelo carinho que ele se nega a demonstrar, mas que seus alunos sabem que ele tem. Serei sempre grato por ter sido orientado por você.

# Resumo

Todo rejeito radioativo precisa ser caracterizado para que seu repositório final seja definido conforme os critérios de segurança apresentados nas normas CNEN 6.06 e CNEN 6.09. Neste trabalho foram adaptadas metodologias para analisar os rejeitos radioativos de concentrado de evaporador e resinas de troca iônica das usinas nucleares de Angra dos Reis e determinar a concentração de atividade dos seguintes radionuclídeos de difícil medição:  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{129}\text{I}$  e  $^{135}\text{Cs}$ , que apresentaram rendimento de separação, em média de 93, 40, 97 e 73% respectivamente. O  $^{63}\text{Ni}$  e o  $^{59}\text{Ni}$  foram separados por cromatografia de troca iônica em coluna de Ni resin da Eichron Technologies, o  $^{63}\text{Ni}$  foi medido por cintilação líquida e o  $^{59}\text{Ni}$  por espectrometria gama. O  $^{90}\text{Sr}$  foi separado por cromatografia de troca iônica em coluna Sr-spec e precipitação com oxalato. O  $^{135}\text{Cs}$  foi separado por cromatografia de troca iônica em coluna com resina Dowex 50W-X12 e coprecipitação com molibdato de amônio e o  $^{129}\text{I}$  foi separado por precipitação com  $\text{PdCl}_2$ . As concentrações de atividade em Bq/g encontradas para o  $^{59}\text{Ni}$  ficaram entre 123 e 1685, para o  $^{63}\text{Ni}$  entre 40 e  $6,53 \times 10^5$ , para o  $^{129}\text{I}$  entre 0,61 e 535, para o  $^{90}\text{Sr}$  entre 0,35 e 58,04 e o  $^{135}\text{Cs}$  teve todas as suas medidas abaixo dos limites de detecção que variaram de 2,7 a 349. A metodologia desenvolvida para a separação do iodo não foi encontrada na literatura e apresenta melhorias significativas quando comparada com os métodos atuais para a mesma determinação.

**Keywords:** Radionuclídeos de Difícil Medição, Rejeito Radioativo, Separação Radioquímica, Cromatografia de Troca Iônica.

# Abstract

All the radioactive waste need to be characterized so that its final repository can be defined according to the safety criteria presented on the safety norms CNEN 6.06 and CNEN 6.09. In this study methodologies were developed to analyse nuclear waste from the nuclear power plants at Angra dos Reis and to determine the activity concentration of the following hard to measured nuclides:  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{129}\text{I}$  e  $^{135}\text{Cs}$ , which presented separations yields, on average of 93, 40, 97 e 73% respectively.  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{59}\text{Ni}$  were separated by ionic exchange chromatography in column with eichron ni-resin,  $^{63}\text{Ni}$  was measured by liquid scintillation and  $^{59}\text{Ni}$  was measured by gamma spectrometry.  $^{90}\text{Sr}$  was separated by ionic exchange chromatography with eichron Sr-spec and oxalate precipitation.  $^{135}\text{Cs}$  was separated by ionic exchange chromatography with Dowex 50W-X12 resin and coprecipitation with ammonium molybdate. And  $^{129}\text{I}$  was separated by precipitation with  $\text{PdCl}_2$ . The activity concentrations measured in Bq/g for  $^{59}\text{Ni}$  were between 123 and 1685, for  $^{63}\text{Ni}$  between 40 and  $6.53 \times 10^5$ , for  $^{129}\text{I}$  between 0.61 and 535, for  $^{90}\text{Sr}$  between 0.35 and 58.04 and  $^{135}\text{Cs}$  had all its measurements below the detection limit that varied from 2,7 to 349. The methodology presented for iodine separation was not found on the literature, and present significative enhancement when compared to current methods.

**Keywords:** Hard to Measure Radionuclides, Radioactive Waste, Radiochemistry Separation, Ionic Exchange Chromatography.

# Sumário

	Lista de ilustrações . . . . .	9
	Lista de tabelas . . . . .	10
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>11</b>
1.1	Contexto Histórico . . . . .	11
1.2	Reatores Nucleares e Radiação . . . . .	12
1.3	Interações da radiação com a matéria . . . . .	14
1.4	A Tecnologia Nuclear no Brasil . . . . .	14
1.5	Reatores PWR . . . . .	15
1.6	Rejeito radioativo . . . . .	16
1.7	Caracterização do rejeito . . . . .	18
1.8	Cintilação em meio líquido . . . . .	20
1.9	Espectrometria gama . . . . .	21
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS . . . . .</b>	<b>25</b>
2.1	Objetivo geral . . . . .	25
2.1.1	Objetivos específicos . . . . .	25
<b>3</b>	<b>BREVE DISCUSSÃO E REVISÃO DA LITERATURA . . . . .</b>	<b>26</b>
3.1	$^{59}\text{Ni}$ e $^{63}\text{Ni}$ . . . . .	26
3.2	$^{129}\text{I}$ . . . . .	28
3.3	$^{135}\text{Cs}$ . . . . .	30
3.4	$^{90}\text{Sr}$ . . . . .	32
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA . . . . .</b>	<b>34</b>
4.1	Preparação das amostras. . . . .	34
4.2	Limites de detecção . . . . .	35
4.3	Medidas gama . . . . .	35
4.4	$^{63}\text{Ni}$ e $^{59}\text{Ni}$ . . . . .	36
4.5	$^{129}\text{I}$ . . . . .	37
4.6	$^{135}\text{Cs}$ . . . . .	38
4.7	$^{90}\text{Sr}$ . . . . .	39
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>41</b>
5.1	$^{59}\text{Ni}$ e $^{63}\text{Ni}$ . . . . .	41
5.2	Separação . . . . .	41



5.2.1	Medidas <sup>59</sup> Ni . . . . .	43
5.2.2	Medidas <sup>63</sup> Ni . . . . .	46
<b>5.3</b>	<sup>129</sup> I . . . . .	<b>46</b>
<b>5.4</b>	<sup>135</sup> Cs . . . . .	<b>50</b>
<b>5.5</b>	<sup>90</sup> Sr . . . . .	<b>53</b>
<b>5.6</b>	<b>Determinação sequencial . . . . .</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE A . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>7.1</b>	<b>Metodologias . . . . .</b>	<b>70</b>
7.1.1	Ni . . . . .	70
<b>7.2</b>	<b>I . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>7.3</b>	<b>Cs . . . . .</b>	<b>72</b>
<b>7.4</b>	<b>Sr . . . . .</b>	<b>73</b>

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplo de efeito compton . . . . .	23
Figura 2 – Espectro gama da medida de $^{59}\text{Ni}$ da amostra R10 . . . . .	44
Figura 3 – Espectro gama da medida de $^{59}\text{Ni}$ da amostra C2 . . . . .	45
Figura 4 – Espectro gama da medida de $^{129}\text{I}$ da amostra R7 . . . . .	49
Figura 5 – Espectro gama da medida de $^{129}\text{I}$ da amostra R5 . . . . .	49
Figura 6 – Espectro gama da medida de $^{136}\text{Cs}$ da amostra R4 . . . . .	52

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Características $^{59}\text{Ni}$ . . . . .	26
Tabela 2 – Características $^{63}\text{Ni}$ . . . . .	26
Tabela 3 – Características $^{129}\text{I}$ . . . . .	28
Tabela 4 – Características $^{135,136e137}\text{Cs}$ . . . . .	30
Tabela 5 – Alguns compostos usados na pricipitação do Cs . . . . .	30
Tabela 6 – Características $^{90}\text{Sr}$ . . . . .	32
Tabela 7 – Massa das amostras iniciais . . . . .	35
Tabela 8 – Resultados de atividade do $^{59}\text{Ni}$ . . . . .	43
Tabela 9 – Resultados de atividade do $^{63}\text{Ni}$ . . . . .	46
Tabela 10 – Resultados de atividade do $^{129}\text{I}$ . . . . .	50
Tabela 11 – Limites de detecção do $^{136}\text{Cs}$ . . . . .	52
Tabela 12 – Resultados de atividade do $^{90}\text{Sr}$ . . . . .	54

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contexto Histórico

No século 19 grandes cientistas como André Ampère, Michael Faraday, Benjamin Franklin e Alessandro Volta construíram os fundamentos necessários para que o homem pudesse começar a desenvolver uma sociedade que desfrutasse e dependesse da eletricidade. Após o estabelecimento destes fundamentos, muitas maneiras de gerar eletricidade foram inventadas, desde as rodas d'água, motores de combustão e as turbinas de vapor até as grandes plantas de geração de energia elétrica de atualmente [1].

Ao longo da história tornou-se evidente a relação entre o avanço de uma sociedade e a energia elétrica consumida por ela. A eletricidade permite um desenvolvimento muito grande em todos os aspectos sociais, tanto na viabilização de novas tecnologias como na melhoria das condições de vida de seu povo. Entretanto, em muitos momentos da história foi necessária uma mudança da principal fonte de eletricidade devido a sua incapacidade de suprir a demanda que permitiria o desenvolvimento [2].

Hoje em dia, encaramos um cenário em que está explícita a necessidade da troca das matrizes energéticas globais, porém, por um motivo diferente do citado no parágrafo anterior. As consequências da produção de eletricidade por fontes poluentes estão se agravando e podem ser catastróficas. Existe então, uma busca por fontes de energia capazes de substituir as atuais e que causem o mínimo de danos possíveis ao planeta [3,4].

De todos os possíveis danos causados pela indústria de geração de eletricidade, os mais relevantes são as emissões de gases que contribuem com o efeito estufa e o dano causado ao meio ambiente, seja pela área devastada para instalação da planta ou pela extração de recursos necessários para seu funcionamento. Uma boa fonte de energia alternativa para minimizar estes e também outros problemas é a energia nuclear [5].

A energia nuclear se tornou comercialmente aplicável como fonte de eletricidade em 1950, mas anos antes, muitos cientistas estavam fazendo descobertas importantes que iriam tornar a energia nuclear uma realidade. Em 1905, Einstein propôs sua famosa teoria que sugeria a massa como uma forma de energia, em 1914, Wells já discutia energia e bombas atômicas, em 1932, Chadwick provou a existência do nêutron que havia sido teorizado por Rutherford 12 anos antes, ainda em 1932, Heisenberg criou um modelo detalhado do átomo e 10 anos depois um reator nuclear já funcionava. Muitos outros cientistas tiveram um papel importante para o surgimento dessa nova tecnologia [6].

Mais de 60 anos se passaram e os avanços na tecnologia nuclear foram muitos, atual-

mente existem cinco tipos principais de reatores nucleares de potência (geração de energia), são eles os reatores de: água pressurizada, água fervente, água pesada, resfriamento a gás, resfriamento com água leve e moderado com grafite. Entre estes cinco, o reator de água pressurizada, comumente chamado de PWR da sua sigla em inglês para “pressurized water reactor”, é o mais utilizado, representando mais de 60% dos reatores nucleares ao redor do mundo [7].

## 1.2 Reatores Nucleares e Radiação

Os reatores nucleares são divididos por gerações [8]:

- Geração I: Consiste nos protótipos criados nas décadas de 50 e 60.
- Geração II: Os primeiros modelos de reatores nucleares empregados comercialmente.
- Geração III: São os reatores da segunda geração com melhorias significativas em todos os seus aspectos.
- Geração III+: São os reatores da segunda geração com melhorias significativas na parte de segurança.
- Geração IV: Contemplam todas as qualidades dos reatores da geração III+ e acrescentam utilidades como produção econômica de hidrogênio e desalinização de água, além de atualizar as tecnologias utilizadas na usina como um todo.

Enquanto a geração a qual um reator pertence está relacionada principalmente ao nível tecnológico associado ao mesmo, podemos distingui-los também, através dos seus tipos. Alguns exemplos são: LWRs (*Light water reactors*), HTGRs (*High temperature gas reactor*), HWRs (*Heavy water reactors*), MSRr (*Molten salt reactors*), ADSRs (*Accelerator driven subcritical reactors*), BWRs (*Boiling water reactors*), PWRs (*Pressurized water reactors*) entre outros.

O tipo de reator mais usado é o PWR, responsável por quase 70% de todas as usinas de energia nuclear ao redor do mundo [9].

Apesar de existir uma considerável variedade de reatores nucleares, o princípio de funcionamento de todos eles é o mesmo, a conversão de massa em energia através da fissão nuclear. O fenômeno pode ser induzido bombardeando átomos físseis com nêutrons, que, ao serem capturados pelo núcleo, o tornam instável e então ele fissiona. Os isótopos com número de prótons ( $Z$ ) de 90 a 100 e que possuem uma relação entre prótons e nêutrons ( $N$ )

que obedecem à equação 1.1 são físseis, existindo apenas poucas exceções [10, 11].

$$2Z - N = 43 \pm 2 \quad (1.1)$$

Um átomo de  $^{235}\text{U}$ , por exemplo, ao receber um nêutron, num processo chamado reação de captura de nêutrons, se torna instável e se divide em duas partes, produzindo em média, 2 nêutrons, como mostra a equação 1.2. O fato desta reação emitir mais nêutrons do que ela precisa para ser iniciada é o que permite um reator nuclear de fissão operar, pois os nêutrons emitidos darão início a uma sequência de reações de fissão. Esta cadeia de reações cresce exponencialmente, porém ela pode ser controlada utilizando elementos que possuam uma grande chance de capturar nêutrons, o que permite regular a quantidade de reações de fissão que ocorrem no reator, permitindo manipular a potência que ele operará [10].



Os produtos de fissão variam de acordo com o elemento que está sendo fissionado, no caso do  $^{235}\text{U}$  o número de massa dos produtos podem variar de 70 até 160 sendo os valores prováveis 96 e 135, mas independente dos elementos que são formados, eles serão imediatamente acelerados, pois uma parcela da energia gerada na fissão é convertida em energia cinética. Além disso, estes fragmentos podem ser instáveis, o que significa que emitirão radiação, somando ao montante de energia da reação de fissão. O fato de que mesmo quando não está ocorrendo fissão uma grande quantidade de átomos diferentes está decaindo, implica que energia continua sendo liberada e isto obriga o reator a ser mantido sob resfriamento mesmo após ter sido desligado para evitar superaquecimento. Os decaimentos em sequência que se iniciam com uma reação de fissão são conhecidos como cadeia de decaimento de fissão [10].

Em meio ao fluxo elevado de nêutrons presente no núcleo de um reator nuclear ocorre um processo chamado ativação neutrônica, que é quando um núcleo captura um nêutron e se torna instável. Este processo pode ocorrer com todos os átomos presentes dentro do alcance dos nêutrons. Isto gera uma grande quantidade de radionuclídeos, o que intensifica a atividade (decaimento por unidade de tempo) presente no reator, além disto, um ambiente com uma grande quantidade de nêutrons não é comum na natureza e possibilita o surgimento de diversos elementos radioativos como os produtos de ativação, de fissão e os elementos transurânicos, que possuem número atômico maior que 92, todos estes elementos são instáveis, portanto, também contribuem para o aumento da atividade no reator [10, 12].

### 1.3 Interações da radiação com a matéria

O decaimento de diversos átomos no sistema de um reator nuclear implica que uma grande quantidade de radiação é emitida a todo momento, podendo ser, radiação alfa, beta e gama, além de raios X e nêutrons. Cada tipo de radiação possui suas características específicas e por isto interagem de maneira diferente com a matéria. O trecho a seguir explica breve e superficialmente as interações das radiações com a matéria relevantes para o trabalho. A radiação gama e os raios X são ondas eletromagnéticas, por não possuírem massa, sua interação com a matéria ocorre de maneira menos intensa se comparada com os outros tipos de radiação citados, assim, sua energia é dispersa ao longo do tempo e pode ser transportada por grandes distâncias. As partículas alfas são equivalentes a um núcleo de He, contendo dois nêutrons e dois prótons, por possuírem uma massa consideravelmente grande e carga positiva  $2^+$  ela transmite sua energia rapidamente aos átomos ao longo do seu caminho que é extremamente curto. A radiação beta é um elétron ou um pósitron, no caso do elétron, sua carga negativa favorece a interação com a camada eletrônica dos átomos a sua volta, porém, por ter massa e carga menor que a partícula alfa ele consegue se deslocar por uma distância um pouco maior, mas ainda assim, sua deposição de energia não vai muito além do seu ponto de origem. O pósitron, por sua vez, interage de maneira semelhante ao elétron, porém, após dispersar toda sua energia, reage com um elétron em uma reação de aniquilação, transformando-se em energia gama proporcional a sua massa, (511 keV) a aniquilação pode ocorrer antes do pósitron perder sua energia gerando uma emissão gama maior que 511 keV, entretanto, este fenômeno é bastante raro [13]. Por último, os nêutrons, que apesar de terem uma massa brevemente maior que a de um próton, não interagem tão intensamente com a matéria por não possuírem carga, apesar disso, ao longo de sua trajetória os nêutrons vão cedendo energia para o meio através de colisões até que sejam capturados por um núcleo [10, 14].

### 1.4 A Tecnologia Nuclear no Brasil

O interesse pela tecnologia nuclear no Brasil se consolidou na década de 40 em vista de sua importância estratégica no âmbito militar, entretanto, devido ao poder destrutivo de tal tecnologia, muitas questões políticas restringiram uma fácil obtenção deste conhecimento pelo país. Após tentativas falhas de Álvaro Alberto e dos presidentes Juscelino Kubitschek e Jânio Quadros de trazer a tecnologia necessária para o desenvolvimento de reatores nucleares para o Brasil, o golpe de 1964, que militarizou o país, deu poder aos militares para reprimir as manifestações contrárias ao convênio entre a CNEN e a Eletrobrás de 1968 que visava a construção de uma usina nuclear em Angra dos Reis e então em 1971 concretizou-se a compra

de um reator PWR produzido pela Westinghouse, sem a transferência de tecnologia, ou seja, o reator seria construído e apenas os conhecimentos necessários para sua operação seriam ensinados aos brasileiros[15–17].

Em 1975, um acordo com a Alemanha prometia trazer o conhecimento sobre a operação de reatores nucleares e sobre todo o ciclo de processamento do urânio, desde sua mineração até o reaproveitamento das barras de combustível, além da importação de entre 4 a 8 reatores nucleares dentro de um período de 15 anos. Com este acordo, em 1976 teve início a construção da usina com reator PWR denominada Angra 2. O progresso na construção de ambas usinas, Angra 1 e 2 foi atrasado inúmeras vezes por questões políticas e também por problemas técnicos. Além da construção das usinas, o Brasil possuía um programa nuclear secreto, incentivado pela forte oposição ao conhecimento da tecnologia nuclear por países desenvolvidos como EUA, Rússia, Canada, etc... O objetivo do programa era o desenvolvimento da tecnologia para que o Brasil pudesse ter autonomia na sua indústria nuclear. Este programa continuou secreto até o então presidente, José Sarney em 1985 revelar que o Brasil havia alcançado a tecnologia de enriquecimento de urânio [15–17].

Atualmente as usinas de Angra 1 e 2 estão operando comercialmente e uma nova usina, Angra 3, está em construção [15–17].

## 1.5 Reatores PWR

Apesar de ser uma tecnologia avançada, a geração de eletricidade por energia nuclear consiste em utilizar o calor obtido da matriz energética para evaporar água e movimentar turbinas, assim como em muitas outras matrizes energéticas. Isto implica na existência de um sistema de circulação de água, porém, devido aos grandes riscos operacionais que um reator nuclear traz consigo, os reatores PWR são munidos com três sistemas de circulação de água que trabalham em conjunto para minimizar os riscos e permitir uma boa eficiência de conversão de energia. Atuando sob pressões em torno de 2200 psi (142,5 kg/cm<sup>2</sup>) e temperatura próxima a 350 °C, o sistema de resfriamento primário previne a fusão do núcleo do reator e através de um trocador de calor transporta a energia para o sistema secundário, que é onde se encontram as turbinas que transformarão a energia cinética do vapor em eletricidade, neste ponto, é importante ressaltar que existe uma perda na eficiência de transporte de energia ao se colocar as turbinas em um sistema secundário, ao invés de diretamente no primário, entretanto, tal medida se faz necessária para conter a contaminação radioativa. Por último, o terceiro sistema de circulação de água serve para resfriar o segundo e deve ter acesso a um grande corpo d'água [18–21].

A água cumpre outro papel importante no funcionamento do reator, os nêutrons per-



dem energia por colisões até serem termalizados, ou seja, até atingirem a mesma temperatura do meio em que se encontram. grande parte destas colisões ocorrem com as moléculas de água, principalmente com os átomos de hidrogênio. Por estar em contato direto com o núcleo do reator, a água do sistema primário precisa ser monitorada. Existem diversas dinâmicas que precisam ser controladas para garantir o funcionamento adequado do reator, como controle do pH, concentração de diversos íons, principalmente lítio e oxigênio, entre outras. Além disso, esta água deve ser livre de substâncias indesejadas, para isto, este tipo de reator conta com um sistema desmineralizador, constituído por filtros, resinas e evaporadores. Tendo em vista que no sistema primário desse tipo de reator já foram encontrados mais de 100 isótopos radioativos diferentes, é previsível que muitos desses isótopos fiquem retidos no sistema desmineralizador, o que torna os filtros, resinas e concentrados de evaporação, rejeitos radioativos [18–20].

## 1.6 Rejeito radioativo

Rejeito radioativo é aquele material que é ou contém substâncias radioativas com concentrações ou atividades maiores do que o máximo estabelecido pelo órgão regulador de cada país. Quanto maior a concentração de radionuclídeos no rejeito maior é a ameaça a saúde humana e ambiental, além disso, cada isótopo em específico também pode ser um fator importante para definir o quão perigosa uma massa de rejeito pode ser. Materiais radioativos são muito perigosos, pois quantidades extremamente pequenas podem ser suficientes para causar a morte de um ser vivo. Como o rejeito radioativo pode ser composto por uma infinidade de elementos e seus isótopos, além de ter que levar em conta o prejuízo à vida, causado pela radiação, as propriedades químicas dos elementos também contribuem com os perigos que o rejeito apresenta. Tendo em vista os potenciais riscos apresentados, existe uma legislação por trás do controle de todo rejeito radioativo produzido pela indústria nuclear [22, 23].

Para facilitar a administração do rejeito nuclear é interessante classificá-lo e isto pode ser feito de diversas maneiras tomando como base suas diferentes características [24]. A IAEA (International Atomic Energy Agency) classifica os rejeitos radioativos em 6 tipos [25, 26]:

1. Rejeito isento (Exempt waste: EW): rejeito cujo nível de radiação é no máximo 10 mSv, o que é baixo o suficiente para que não seja necessária nenhuma ação no âmbito da radioproteção. O material ainda é tratado como um rejeito comum.
2. Rejeito com meia vida muito curta (Very Short Lived Waste: VSLW): rejeito composto por radionuclídeos que decairão para isótopos estáveis dentro de alguns anos, mudando

a classificação do rejeito para EW, isto inclui qualquer radionuclídeo que atingirá níveis de radiação compatíveis com o EW, independente de sua meia vida. Em geral, radionuclídeos com meia vida de até 100 dias são considerados VSLW e podem ser estocados apropriadamente até decaírem para níveis de EW. Esse rejeito pode conter, também, radionuclídeos de meia vida longa, desde que sua atividade esteja dentro do limite do EW.

3. Rejeito de nível muito baixo (Very low level waste: VLLW): rejeito com baixa atividade (acima de 10 mSv até 1000 mSv), até duas ordens de grandeza maiores que o EW, nesse nível de atividade não se faz necessário grande confinamento e isolamento. Esses rejeitos podem ser depositados em locais próximos à superfície sem ter a necessidade de um monitoramento muito rígido, porém as condições da instalação onde serão depositados devem ser avaliadas e podem, inclusive, influenciar se o rejeito pode ser, especificamente naquela instalação, considerado VLLW.
4. Rejeito de baixo nível (Low level Waste: LLW): rejeitos que precisam ser devidamente confinados e isolados por períodos que podem chegar até algumas centenas de anos, porém que ainda podem ser armazenados próximos à superfície (até 30m). Devido à abrangência de uma grande variedade de radionuclídeos dentro dessa categoria, limites específicos de dose não são estabelecidos e irão depender de fatores como a composição do rejeito, o monitoramento (caso necessário) e as características da instalação em que ele será confinado.
5. Rejeito de nível intermediário (Intermediate level waste: ILW): rejeito que principalmente devido a maior concentração de radionuclídeos com meias vidas longas, não pode ser estocado próximo à superfície, precisando ser enterrado a profundidades entre algumas dezenas e algumas centenas de metros, além de precisar de confinamento e isolamento robustos.
6. Rejeito de alto nível (High level waste: HLW): rejeitos com alta concentração de radionuclídeos com meias vidas curtas e longas, capazes de gerar grande quantidade de calor proveniente do seu decaimento. Precisa ser mantido em isolamento e em profundidade de muitas centenas de metros, para esse tipo de rejeito, repositórios são construídos visando sua contenção integral por um período de tempo indeterminado. Tipicamente, esse tipo de rejeito possui atividade em torno de  $10^4 - 10^6$  TBq/m<sup>3</sup>, valor equivalente à atividade do combustível recém utilizado de reatores de potência.

No Brasil não é diferente, todo o rejeito radioativo gerado no país é monitorado e suas maiores fontes são as usinas nucleares de Angra 1 e 2. Os três principais rejeitos gerados

pelas usinas são LLW, ILW e HLW, trazendo para um cenário mais prático, o rejeito LLW são luvas, roupas, sapatos, EPIs entre outros equipamentos utilizados pelos trabalhadores da usina, eles são separados e tratados para reduzir seus níveis de contaminação e são alocados em recipientes que impedem a passagem de radiação. O ILW são os componentes do sistema desmineralizador, ou seja, filtros, efluentes líquidos solidificados e resinas, estes são confinados em tambores de metal e cobertos por cimento em Angra 1 e betume em Angra 2 e então, são estocados na própria planta da usina. O HLW é o combustível queimado no núcleo do reator, sua quantidade pode ser reduzida drasticamente através de processos de recuperação do material e o que não pode ser reaproveitado é estocado da mesma forma que o ILW até que a CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear) especifique um repositório adequado para sua deposição final. Antes do processo de recuperação, o combustível queimado fica estocado em piscinas feitas especialmente para este propósito [27].

A norma CNEN 6.06 – Seleção e Escolha de Locais para Depósitos de Rejeitos Radioativos - regulariza todos os critérios a serem seguidos a respeito dos locais para estocagem provisória de rejeitos e também para deposição definitiva. A escolha desses locais é muito complexa e envolve diversas especialidades, como geologia, hidrologia, ecologia, biologia, química, física da radiação, meteorologia e engenharia, além de assessoria jurídica [28]. Um dos estudos necessários para a construção do repositório é quanto a retenção do rejeito em vista dos possíveis efeitos causados pela radiação emitida pelo mesmo e para que essa etapa possa ser realizada, a quantidade de cada tipo de radiação emitida pelo rejeito deve ser conhecida. Esta identificação das características do rejeito também é estabelecida através da norma CNEN NN 6.09, – Critérios de Aceitação para Deposição de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação – que informa que todo o conteúdo desses rejeitos deve ser conhecido e documentado com acuidade suficiente para apresentar coerência com os limites autorizados [28, 29].

## 1.7 Caracterização do rejeito

A caracterização radiológica dos rejeitos radioativos inclui a determinação da presença de radionuclídeos individuais e a quantificação do seu inventário, de modo a fornecer informações relevantes à tomada de decisão quanto ao seu destino final. Esta caracterização pode ser feita por meio de várias técnicas dependendo da forma do rejeito, dos radionuclídeos presentes e do nível de precisão requerido.

Entre os radionuclídeos mais importantes presentes nos rejeitos de reatores nucleares encontram-se: os produtos de ativação como, por exemplo,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  e  $^{94}\text{Nb}$ ; os produtos de fissão, como por exemplo,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  e  $^{154}\text{Eu}$ ;

os isótopos de urânio e dos elementos transurânicos, como por exemplo,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244+243}\text{Cm}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  e  $^{241}\text{Pu}$  [30].

Radionuclídeos emissores gama de alta energia e intensidade podem ser determinados diretamente por espectrometria gama, sem necessidade de tratamento químico das amostras. Estes radionuclídeos são geralmente denominados “de fácil medição”. É o caso dos radionuclídeos  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{114}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  [31].

Muitos dos radioisótopos presentes no rejeito, no entanto, não podem ser determinados de maneira não intrusiva, pois não emitem radiação gama ou emitem com energias muito baixas, ou ainda, emitem radiação gama, porém com baixa intensidade, podem também emitir radiação alfa ou beta que serão absorvidas pelo próprio rejeito e por fim podem emitir radiação gama com energia em uma faixa de fácil medição e intensidade alta, porém com grande interferência proveniente da emissão de radiação do mesmo tipo e com energia semelhante por outros radionuclídeos. Quando possuem tais características eles são chamados de “radioisótopos de difícil medição” (RDMs). A determinação desses nuclídeos só pode ser realizada por meio de procedimentos complexos e que geralmente levam bastante tempo, envolvendo separação radioquímica seletiva para eliminação de interferentes [30].

Como a medida dos RDMs é bastante trabalhosa e apresenta riscos a saúde dos trabalhadores envolvidos no processo de manipulação do rejeito, criou-se um método que consegue estimar as concentrações dos RDMs a partir da medida dos radionuclídeos de fácil medição. O método do fator de escala usa a correlação entre as concentrações dos dois tipos de radionuclídeos mencionados para que a determinação da composição do rejeito possa ser feita a partir, apenas da medida dos radionuclídeos de fácil medição, o que reduz muito a exposição dos trabalhadores ao rejeito [32].

Os radionuclídeos  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{99}\text{Tc}$  são emissores beta puros, o  $^{99}\text{Tc}$  emite diversos raios-X e um gama de 90 keV, porém as intensidades dessas emissões são tão baixas que podem ser desconsideradas. Excluindo o  $^{90}\text{Sr}$ , todos os demais emitem radiação beta de baixa energia. O  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{59}\text{Ni}$  decaem por captura eletrônica, o  $^{129}\text{I}$  decai por emissão beta, porém emite um gama de 39,578 keV com intensidade considerável logo em seguida, enquanto que praticamente todos os transurânicos decaem por emissão alfa [30].

Os métodos de separação química aplicados para radionuclídeos não diferem dos métodos comuns, pois as propriedades químicas de elementos radioativos são as mesmas dos elementos estáveis, entretanto, a baixa concentração dos radionuclídeos é um empecilho para as separações, que são possibilitadas utilizando carregadores e traçadores. O carregador inclui o analito em um processo de separação que ele não participaria de maneira substancial sozinho, enquanto o traçador é adicionado em quantidade conhecida, participa do processo

de separação junto ao analito e pode ser quantificado após a separação. Em separações radioquímicas os carregadores e traçadores são comumente isótopos, principalmente estáveis, do nuclídeo de interesse. Estes são adicionados à amostra para aumentar a concentração do elemento de interesse, possibilitando a separação e a determinação do rendimento desse processo. Para esse método ser efetivo é importante que os carregadores e traçadores estejam na mesma forma química que o nuclídeo alvo [33].

Alguns nuclídeos não possuem isótopos estáveis viáveis para serem usados como traçadores ou carregadores, nestes casos, utilizam-se elementos com características químicas semelhantes e a técnica de coprecipitação. O  $^{226}\text{Ra}$  por exemplo, pode ser coprecipitado com o  $\text{BaSO}_4$ , pois ambos ionizam facilmente com carga  $2^+$  e possuem raios iônicos similares. A coprecipitação é uma técnica em que o elemento de interesse é aderido no precipitado formado pelo carregador, isto pode ocorrer por adsorção superficial, os íons de interesse são atraídos pelas cargas do precipitado sendo adsorvidos em sua superfície. Pode ocorrer por inclusão, os íons de interesse substituem átomos do carregador em sua cadeia cristalina durante a precipitação sem perturbá-la. E ainda por oclusão, os íons de interesse são presos dentro da cadeia cristalina do precipitado [34].

## 1.8 Cintilação em meio líquido

Para realizar uma medida por cintilação a amostra deve ser misturada a um coquetel de cintilação. Existe uma grande variedade desses coquetéis e diversas maneiras de preparar a amostra para análise. Geralmente a amostra é dissolvida em um meio ácido, com molaridade baixa, (próxima a 0,1 mol/L) transferida para um frasco de cintilação, avolumada entre 0,5 a 5 mL e o frasco é preenchido com o líquido cintilador escolhido. A amostra deve conter um emissor de radiação alfa ou beta. Tais partículas irão interagir com o solvente do coquetel que passará a um estado excitado de vibração, este por sua vez irá transferir sua energia para um agente cintilador por colisão, o qual emitirá o fóton que será medido. Os fenômenos mencionados neste parágrafo são os de interesse para análise, porém, existem outras possibilidades, como a ionização do solvente e do cintilador, assim como a excitação direta do cintilador [35, 36].

A conversão da energia do solvente excitado na emissão de um fóton leva cerca de  $10^{-8}$  s, entretanto uma mesma partícula é capaz de gerar a emissão de inúmeros fótons, esta quantia depende da energia e do tipo da partícula, com isso muitos fótons são emitidos em curtos períodos de tempo o que torna necessário um sistema eletrônico rápido. Um tempo de resolução de 50 ns é o suficiente não só para coletar os pulsos de interesse, mas também para evitar pulsos provenientes de fontes de erro [37–39].

A técnica de cintilação em meio líquido está sendo usada há muitos anos e desde 2008 os detectores com a tecnologia TDCR (triple to double coincidence ratio) estão disponíveis comercialmente. Estes detectores trouxeram uma grande vantagem para a técnica, tornando-a uma análise absoluta [40].

O equipamento utilizado neste trabalho possui tecnologia TDCR. Nele existem 3 fotodetectores disposto em simetria ao redor da câmara de blindagem onde a amostra fica posicionada. Com três detectores (A, B e C) existem quatro tipos de coincidências possíveis, AB, AC, BC e ABC, existe um fator entre as coincidências triplas (ABC) e duplas (AB, AC e BC) que permite, com ajuda de um algoritmo, determinar a eficiência da medida. A matemática por trás do funcionamento deste sistema pode ser encontrada no artigo "The design of a liquid scintillation counter based on the triple to double coincidence ratio method" [39].

Na prática, muitas variáveis podem influenciar a medida, como o tipo de frasco que esta sendo utilizado e sua integridade, como a luz é facilmente absorvida por praticamente qualquer coisa, riscos e sujeira no frasco também podem interferir. O radionuclídeo de interesse deve ter sido muito bem separado de antemão, pois outros emissores de radiação podem gerar o efeito de cintilação no coquetel, além de bloquear os fótons emitidos pelo mesmo. Dependendo do radionuclídeo e do coquetel utilizado, o material do frasco pode gerar muita adsorção, o que também gera interferências na medida, estas são apenas algumas entre muitas das variáveis que podem influenciar uma medida da análise por cintilação líquida [35, 36].

As interferências na análise por cintilação líquida são conhecidas como quench (Do inglês, extinguir), interferências que reduzem a quantidade de fótons que saem da amostra e conseguem alcançar os detectores. Existem dois tipos de quench:

1. Quench químico: ocorre quando a transferência de energia do solvente para o cintilador é interrompida por um agente químico (impureza);
2. Quench ótico: ocorre quando, os fótons emitidos pelo cintilador são atenuados durante sua trajetória até um dos detectores.

Os tipos de quench, como são parte fundamental da medida por cintilação líquida, foram estudados extensivamente, e podem ser encontrados facilmente na literatura [41–45].

## 1.9 Espectrometria gama

A radiação observada na espectrometria gama provem de radionuclídeos em estados excitados, que, para reduzir seu estado energético, emitem sua energia excessiva na forma

de raios gama [46–49]. É claro que raios-X, radiação proveniente de transições eletrônicas, também podem ser medidos, uma vez que também são um tipo de radiação eletromagnética.

Existem dois principais tipos de interações da radiação com o detector que são as mais relevantes para sua detecção, uma delas é o efeito fotoelétrico, que ocorre quando um fóton (radiação eletromagnética) é totalmente absorvido por um elétron, transferindo toda sua energia para o mesmo [47, 48, 50]. O segundo fenômeno é o efeito compton, que ocorre quando um fóton transfere parte de sua energia para um elétron [47, 48, 50].

Cada radionuclídeo emissor gama possui emissões com energias específicas que são características [46, 49]. Esses raios gama com energias bem definidas possibilitam as determinações dos nuclídeos, porém, isso não significa que dois nuclídeos diferentes não possam ter emissões de mesma energia.

É através do efeito fotoelétrico que os nuclídeos são identificados, porém, como mencionado anteriormente, este não é o único fenômeno possível de ocorrer durante a interação da radiação eletromagnética com o detector. O efeito compton, que também é comum, pode ser observado em basicamente qualquer espectro de espectrometria gama, e como sua deposição de energia é parcial, cria-se uma forma de interferência na medida.

Como pode ser visto na figura 1 a região indicada como "photopeak" representa o pico da medida feita através do efeito fotoelétrico e a região entre "compton edge" e "back scattering" representa a medida do efeito compton. Além dessa medida não poder ser usada para determinar os nuclídeos, ela ainda causa uma poluição no espectro, que pode dificultar, ou até, impossibilitar a identificação de outros picos.

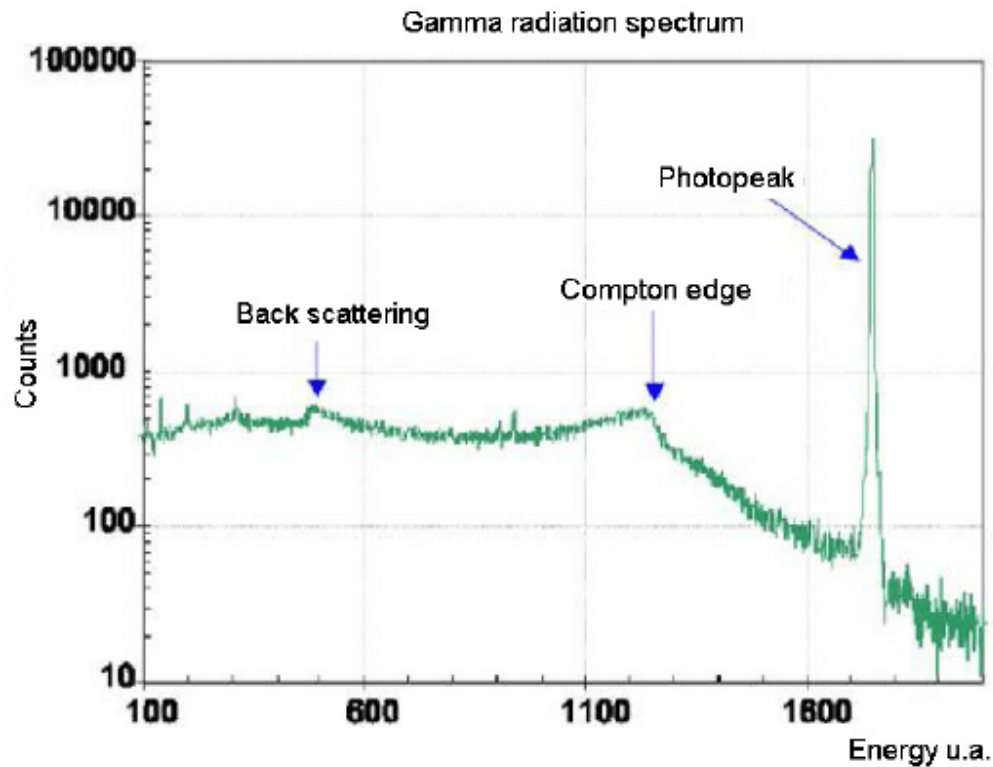


Figura 1 – Exemplo de efeito compton

Enquanto a energia da radiação gama permite a determinação do nuclídeo, a quantidade de detecções permite a determinação da quantidade deste nuclídeo, pois o número de decaimentos é proporcional a massa do elemento radioativo [46]

Além da interferência do efeito compton podemos ter influência de efeitos de atenuação da própria amostra e de geometria [51]. No caso da atenuação, seu efeito é considerável para energias baixas ( $< 100$  keV) e/ou amostras grandes. Minimizar o tamanho da amostra pode ajudar a reduzir a atenuação, mas outra forma de contornar esse problema seria utilizando um padrão certificado, com proporções o mais semelhante possível com a amostra, dessa forma, um método comparativo pode corrigir erros provenientes de efeitos de atenuação. É possível também realizar as correções matematicamente [51].

Já no caso da geometria, a correção utilizando um padrão certificado com mesmas dimensões da amostra e um método comparativo, soluciona o problema, porém, isso demanda o trabalho e o tempo de preparar e medir o padrão em condições o mais similares possível com a amostra. Uma alternativa mais prática, que pode ser usada para detectores caracterizados, é a correção matemática da geometria através de simulações, neste caso, basta informar o software utilizado as dimensões da amostra e o mesmo irá simular os ângulos de emissão da radiação e corrigir a eficiência automaticamente [52]



Existem diversos tipos de detectores gama como o de iodeto de cério [46, 49], iodeto de sódio [46, 49], germanato de bismuto [49], brometo de lantânio [49], brometo de cério [49], germânio hiper puro (HPGe) [46] entre outros.

Independente do tipo do detector, o comportamento da radiação gama é o mesmo, então, um fator importante no momento da detecção é o quanto essa radiação consegue viajar através do detector. Quanto maior o volume do detector, maior distância será percorrida pela radiação em contato com o detector, aumentando as chances da mesma ser detectada [53].

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é o estabelecimento das metodologias para determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos de difícil medição,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  e  $^{90}\text{Sr}$  nos rejeitos operacionais de baixo e médio níveis de radiação, resinas de troca iônica e concentrado de evaporador das usinas Angra 1 e Angra 2, para caracterização visando sua disposição final.

#### 2.1.1 Objetivos específicos

metodologias de separação adequadas para a determinação de todos os radionuclídeos mencionados no parágrafo anterior. Utilização da técnica de cintilação em meio líquido para implantação das metodologias com uso de padrões certificados para quantificação de  $^{63}\text{Ni}$  e  $^{90}\text{Sr}$  nos rejeitos de baixo e médio níveis de radiação em resinas de troca iônica e concentrado de evaporador das usinas Angra 1 e Angra 2. Utilização da técnica de espectrometria gama para implantação das metodologias com uso de padrões certificados para quantificação de  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{129}\text{I}$  e  $^{135}\text{Cs}$  nos rejeitos de baixo e médio níveis de radiação em resinas de troca iônica, filtros e concentrado de evaporador das usinas Angra 1 e Angra 2.

### 3 Breve discussão e revisão da literatura

Para facilitar a leitura no início de cada tópico foi adicionada uma tabela com algumas informações sobre os núclídeos.

#### 3.1 $^{59}\text{Ni}$ e $^{63}\text{Ni}$

Tabela 1 – Características  $^{59}\text{Ni}$

Nuclídeo	Meia vida (anos)	Decaimento	Energia (keV)	Intensidade (%)
$^{59}\text{Ni}$	$7,6 \times 10^4$	$\beta^+$	24,7	0,000037
		EC	1072,5	100
		Raio X	6,930	20,02
		Raio X	6,915	10,24
		Raio X	7,647 - 7,706	4,15
		Raio X	7,647 - 7,706	4,15
		Raio X	0,678 - 0,922	0,97

Tabela 2 – Características  $^{63}\text{Ni}$

Nuclídeo	Meia vida (anos)	Decaimento	Energia (keV)	Intensidade (%)
$^{63}\text{Ni}$	100,1	$\beta^-$	17,425	100

A Separação de radioisótopos de Ni é amplamente realizada através da precipitação com dimetilglioxima (DMG) em meio básico, seja a simples precipitação ou a precipitação com a DMG acoplada em uma coluna [33, 54–65], sua precipitação com o complexo não é 100% seletiva, porém os interferentes principais, Fe e Ca, podem ser facilmente estabilizados utilizando citratos em meio amoníaco [59, 60], método que também é amplamente utilizado. O citrato e o amônio formam um complexo solúvel com estes interferentes, impedindo a reação com a DMG e possibilitando a separação seletiva do Ni. Além disso, este complexo também impede a precipitação de hidróxidos dos interferentes, o que poderia causar a contaminação do precipitado de  $\text{Ni}[\text{DMG}]_2$  ou ainda o entupimento de colunas no caso da DMG estar acoplada a uma.

Outro potencial interferente deste método é o Co [54, 59, 62, 65] que pode interferir tanto no rendimento da reação entre o Ni e a DMG quanto na posterior medida do raio X de 6,9 keV do  $^{59}\text{Ni}$ . A interferência no momento da reação depende da quantidade de Co presente na amostra, uma vez que após a separação, o mesmo pode ser eluído de colunas ou lavado em precipitados para reduzir drasticamente sua quantidade [59], já no momento da

medida, sua interferência irá depender da proporção entre os isotopos de Co emissores gama e o  $^{59}\text{Ni}$ , caso a quantidade desses isotopos de Co seja muito alta, é possível que a poluição no espectro pela dispersão da energia dos raios gama dos isotopos de Co seja grande o suficiente para cobrir a medida do  $^{59}\text{Ni}$ .

Ainda tratando de interferentes temos o Cu, que como Co e o Fe competem com o Ni na reação com a DMG, porém, os complexos de Cu, Co e Fe são levemente solúveis em água, desta forma podem ser eluídos de uma coluna de DMG ou lavados em um precipitado do mesmo complexo [63]. Como estes interferentes têm o caráter competitivo com o Ni na reação com DMG podemos ter algumas situações:

- Ni é substituído no precipitado pelos interferentes;
- A coluna cromatográfica de DMG fica saturada com Ni e interferentes perdendo Ni no processo, mesmo os interferentes podendo ser dissolvidos da coluna;
- Os interferentes, caso contenham isótopos radioativos, podem interferir nas medidas das radiações de ambos isotopos de interesse do Ni ( $^{59}\text{Ni}$  e  $^{63}\text{Ni}$ ).

Este método de separação apresenta rendimentos que variam de 58 a 100%, sendo mais comum, valores acima de 80% e podem ser calculados utilizando traçadores radioativos ou estáveis[55,59,61–65], através de diversas técnicas como, ICP-OES [60,62,63,65], ICP-AES [55,61,64], FAAS, GFAAS [66], ICS-MS [62], MP-AES [65]

Para garantir uma separação suficiente entre o Ni e o restante da amostra é recomendado realizar duas etapas de separação, uma apenas através da precipitação e outra utilizando uma coluna cromatográfica, em ambos os casos o composto responsável pela separação é a DMG [61]. Como a complexidade e composição de amostras podem variar muito, é possível ter boas separações optando por apenas um dos métodos citados neste parágrafo.

O  $^{63}\text{Ni}$  é um emissor  $\beta^+$  de baixa energia, sua medida é feita por espectrometria de cintilação líquida [55, 59, 61–63, 65]. Os cintiladores utilizados neste método podem variar, porém, todos cumprem a mesma função, de converter a energia da emissão do  $^{63}\text{Ni}$  em fótons quantificáveis.

Já o  $^{59}\text{Ni}$  é um emissor gama de baixa energia e pode ser medido em detectores de germânio hiperpuro por espectrometria gama de super baixa energia [55,61,62].

3.2  $^{129}\text{I}$ Tabela 3 – Características  $^{129}\text{I}$ 

Nuclídeo	Meia vida (anos)	Decaimento	Energia (keV)	Intensidade (%)
$^{129}\text{I}$	1,57x10 <sup>4</sup>	$\beta^-$	40,0	100
		$\gamma$	39,578	7,51
		Raio X	29,778	36,1
		Raio X	29,458	19,5
		Raio X	33,563 - 34,498	12,9
		Raio X	33,563 - 33,889	10,5
		Raio X	3,639 - 5,441	7,8
		Raio X	34,408 - 34,420	2,47

O primeiro desafio ao se trabalhar com isótopos de iodo é garantir sua estabilidade na amostra devido a sua volatilidade na forma de  $\text{I}_2$ . No momento inicial o iodo deve estar presente na amostra em uma forma estável, porém a abertura imprópria, aquecimento demasiado com solubilização em água ou meio ácido podem levar à perda de iodo por volatilização, o que além de gerar uma perda do RDM de interesse ainda expõe o analista ao risco de se contaminar através das vias aéreas.

É muito comum ver a separação do iodo atrelada à fusão alcalina [67,68], isso porque o iodo possui afinidade com moléculas orgânicas que podem indisponibiliza-lo na solução, para contornar este problema a fusão alcalina entra com a função de deteriorar toda a matéria orgânica, garantindo a liberação do iodo na solução. Uma alternativa à fusão alcalina que também libera o iodo das moléculas orgânicas é a adição de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [67,69].

Um estudo realizado para avaliar diferentes temperaturas de fusão alcalina experimentou a fusão a 120, 200 e 400 °C e constatou que a temperatura de 200 °C traz os melhores resultados em diversos aspectos [67].

Os métodos mais utilizados para quantificação do  $^{129}\text{I}$  são o AMS [69–73] e espectrometria gama de baixa energia [67, 68, 74, 75], porém teoricamente outras técnicas de espectrometria de massa devem ser capazes de realizar a quantificação, o ICP-MS é um exemplo de alternativa aos métodos principais [69].

O método escolhido para fazer a quantificação irá definir o pré-tratamento da amostra, sendo inevitável a separação do iodo, as análises por espectrometria de massa necessitam da separação para isolar o iodo de possíveis isóbaros, já no caso da espectrometria gama a necessidade da separação se da devido à baixa energia de sua emissão gama, 39,578 keV e, atrelada a ela, tem-se também, uma baixa intensidade de emissão, 7,51%.

Ainda que métodos diferentes exijam pré-tratamentos diferentes para a amostra, é possível encontrar diversas maneiras de realizar a separação do iodo, como a separação por pirohidrólise, que necessita de purificação posterior [70], a separação por extração oxidativa [74], separação por absorção alcalina [74, 76], extração em coluna cromatográfica de prata [74] e, um dos métodos mais utilizados, que é a separação com solvente, utilizando  $\text{CCl}_4$ , hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CHCl}_3$  [67, 70–73].

Um estudo do departamento de energia dos Estados Unidos relatou altas retenções de  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{IO}_4^-$  na resina Purolite A530E utilizada inicialmente para retenção de Tc em forma de  $\text{TcO}_4^-$  [75], como especulado no estudo, isso se deve, muito provavelmente, a semelhança na geometria molecular desses compostos, o que pode servir de base para separação de outros compostos com geometria molecular tetraédrica.

Durante os processos de separação mencionados acima é muito comum haver a necessidade de controlar os estados de oxidação do iodo, não só para realizar as separações mas também garantir sua estabilidade.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e  $\text{NaHSO}_3$  são muito usados para reduzir o iodato a iodeto, principalmente após o processo de extração com solvente [67, 69, 71, 72], já o  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e o cloridrato de hidroxilamina são muito usados para oxidar o iodeto [67, 71–73].

Após a medida do radioisótopo de iodo é importante determinar o rendimento do procedimento de separação para poder obter-se as concentrações reais nas amostras analisadas, para esta determinação o método mais comum é o ICP-MS [68, 70–73, 75, 76] e a INAA pode ser uma alternativa [76].

Os rendimentos normalmente apresentados nos métodos de separação de iodo tendem a se manter com rendimento entre 75 a 99% [68, 74, 76].

Neste trabalho será apresentado um método de separação diferente de todos os mencionados neste tópico.

3.3  $^{135}\text{Cs}$ Tabela 4 – Características  $^{135,136e137}\text{Cs}$ 

Nuclídeo	Meia vida (anos)	Decaimento	Energia (keV)	Intensidade (%)
$^{135}\text{Cs}$	$2,3 \times 10^6$	$\beta^-$	75,7	100
$^{136}\text{Cs}$	0,036 (13dias)	$\beta^-$	98,8	80,8
		$\gamma$	818,514	99,7
		$\gamma$	1048,073	80
$^{137}\text{Cs}$	30,08	$\beta^-$	174,32	94,7
		$\gamma$	661,657	85,1

O K e o Na são metais alcalinos com comportamento químico muito semelhantes ao do Cs, por este motivo interferem em muitos métodos de separação seletiva do Cs [77, 78].

O Cs pode ser separado por extração com solvente [79–81], alguns dos solventes utilizados são bicarbonato de cobalto clorado (CCD na sigla em inglês), coroas de etéres e coroas de calixarenos [80, 82], também pode ser separado por precipitação com diversos compostos, alguns deles foram listados por [83] na seguinte tabela:

Tabela 5 – Alguns compostos usados na pricipitação do Cs

Compound	Ksp	pKsp	Compound	Ksp	pKsp
$\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$5,7 \times 10^{-16}$	15,2	$\text{Cs}[\text{BF}_4]$	$5,0 \times 10^{-5}$	4,7
$\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$1,0 \times 10^{-10}$	10	$\text{CsMnO}_4$	$8,2 \times 10^{-5}$	4,1
$\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$	$3,2 \times 10^{-8}$	7,5	$\text{CsReO}_4$	$4,0 \times 10^{-4}$	3,4
$\text{Cs}_2[\text{PtF}_6]$	$2,4 \times 10^{-6}$	5,6	$\text{CsClO}_4$	$4,0 \times 10^{-3}$	2,4
$\text{Cs}_2\text{IO}_4$	$5,2 \times 10^{-6}$	5,3	$\text{CsBrO}_3$	$5,0 \times 10^{-2}$	1,7
$\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$	$1,3 \times 10^{-5}$	4,9	$\text{CsClO}_3$	$4,0 \times 10^{-2}$	1,4

O ferrocianato e tungstato de fósforo também podem ser usados para precipitar o Cs em condições extremas de pH [84], o molibdato de amônio e o hexacianato de ferro foram comparados por [78] como agentes precipitantes e testados também em forma de coluna, ambos são capazes de realizar a separação, porem, o hexacianato apresentou vantagens.

É possível obter uma boa retenção de Cs com a resina Dowex AG 50W-X8® [85], porém, assim como a maioria dos métodos utilizados na separação do Cs existe a influência de outros alcalinos terrosos, principalmente do K e do Na.

A influência destes interferentes deve ser considerada caso a caso, pois, dependendo do objetivo da separação, extrair estes interferentes junto ao Cs pode ser indiferente ou

ainda desejado. Uma maneira de separar o Cs dos interferentes é a co-precipitação do Cs com molibdato de amônio, que em meio ácido apresenta grande seletividade pelo elemento [86]

A determinação de  $^{135}\text{Cs}$  e  $^{137}\text{Cs}$  tem uma aplicabilidade consideravelmente maior que a dos demais núclídeos estudados neste trabalho. Devido a sua solubilidade e mobilidade, seus isotopos podem ser usados como traçadores em estudos de contaminação, sendo medidos para monitorar a circulação e acumulação de radioisótopos traço no oceano, assim como em lagos [87–89]. A deposição de Cs no solo é superficial, o que permite seu transporte através de fenômenos físicos como a erosão [86,88], a razão entre  $^{135}\text{Cs}$  e  $^{137}\text{Cs}$  varia dependendo do tipo de reator, bomba e combustível nucleares, então ele pode ser usado para determinar a fonte de contaminantes [88,90–92]. Sua determinação também pode ser usada para identificar emissões industriais e datar sedimento [93]. Apesar de a deposição de Cs no solo ser superficial, ela é profunda o suficiente para ele ser absorvido por plantas, por esse motivo ele pode ser usado para estudar o transporte de radionuclídeos através da cadeia alimentar [94].

Dada sua grande utilidade é natural que diversos métodos, utilizando materiais e equipamentos diferentes, sejam desenvolvidos. O método de análise por ativação neutrônica instrumental (AANI ou em inglês INAA) foi escolhido para realização deste trabalho por questões de disponibilidade e se faz possível devido à seção de choque de 8,3 barn do  $^{135}\text{Cs}$  permitindo sua quantificação através de sua ativação com nêutrons e medida da emissão gama de alta intensidade (99%) do  $^{136}\text{Cs}$  com energia de 818 keV. Apesar de sua seção de choque ser alta o suficiente para a aplicação da INAA, ela é baixa comparada com outros elementos que podem estar presentes na amostra, tornando necessária a separação prévia do Cs [95–97].

O  $^{137}\text{Cs}$  podem ser medido por métodos de cintilação, utilizando um detector gama [98–101], diretamente por espectrometria gama [102–106], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês - ICP-MS) porém, neste caso, é necessária separação prévia da amostra para remoção do  $^{137}\text{Ba}$  que é um interferente [86,107]. Juntamente com outros isotopos, pode ser medido por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com tripla-quadrupla colisão/célula de reação. (CRC-ICP-MS/MS - triple quadruple collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry) [108].

Já para a medida de ambos,  $^{135}\text{Cs}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , com necessidade remoção do interferente  $^{135}\text{Ba}$ , pode-se utilizar o ICP-MS, [86, 107, 109–111] espectrometria de massa por ionização térmica (do inglês, TIMS) [86, 109, 112–114], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com triplo quadripolo (do inglês, ICP-QQQ-MS) [86, 88, 109, 114, 115], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (do inglês, ETV-ICP-MS) [86, 109] espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado



por setor de campo (do inglês, SF-ICP-MS) [109, 116], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e eletroforese capilar (do inglês, CE-ICP-MS) e espectrometria de massa com aceleração (do inglês, AMS) [86]. Sem a necessidade de separação de interferentes pode-se utilizar a espectrometria de massa por ressonância de ionização (do inglês RIMS) [86, 109, 117]

### 3.4 $^{90}\text{Sr}$

Tabela 6 – Características  $^{90}\text{Sr}$

Nuclídeo	Meia vida (anos)	Decaimento	Energia (keV)	Intensidade (%)
$^{90}\text{Sr}$	28,91	$\beta^-$	195,7	100

A medida do  $^{90}\text{Sr}$  apresenta alguns desafios que irão variar de acordo com as técnicas utilizadas em sua determinação, por exemplo, quando se pretende utilizar técnicas de espectrometria de massa como SR-ICP-MS [118, 119], RIMS [118, 120] (que é capaz de reduzir drasticamente as interferências de isotopos [121] e isóbaros [120]), ICP-MS [118], AMS [118, 122, 123] (que pode sofrer interferência do Ca [123, 124]) e TIMS [125] o  $^{90}\text{Zr}$  é um interferente que pode ter grande influência na medida [118, 125] juntamente com os isotopos do Sr com massas próximas ao  $^{90}\text{Sr}$ , quando em grandes quantidades [118, 119]. Além dessas técnicas, o  $^{90}\text{Sr}$  também pode ser medido por cintilação líquida [126, 127] direta ou indiretamente através da medida do  $^{90}\text{Y}$  [128] que é seu produto de decaimento, em ambos os casos, quaisquer outros elementos radioativos que possam excitar as moléculas do cintilador terão influência na medida. Além desses métodos, o  $^{90}\text{Sr}$  e o  $^{90}\text{Y}$  podem ser medidos em um detector de gás de fluxo proporcional [129].

Devido aos possíveis interferentes, é necessária a separação prévia do  $^{90}\text{Sr}$ , para isso os métodos mais empregados são a separação por colunas cromatográficas [125, 127, 129, 130] e precipitação com ácido nítrico fumegante (63%) ou com oxalato [124, 129].

Apesar de sua grande seletividade, colunas cromatográficas podem ser sobrecarregadas por abundância de íons em solução, para contornar este problema podemos combinar as técnicas de separação em sequência ou até mesmo utilizar duas colunas cromatográficas como feito por [125].

Para o cálculo do rendimento pode-se realizar a medida por espectrometria gama de um traçador de  $^{85}\text{Sr}$  [130], por espectrometria beta do  $^{90}\text{Y}$  comparando um traçador com o seu crescimento por decaimento do  $^{90}\text{Sr}$  [128], por ICP-MS [125] ou por gravimetria [131].

Os resultados de rendimento tendem a estar próximos de 80% [128, 130], porém, [129] analisou um grande número de amostra e apresentou resultados com uma variação maior, de 20 a 100%, com sua maioria concentrada na faixa de 40 a 80%.

## 4 Metodologia

Um roteiro prático de todas as metodologia está presente no apêndice A.

### 4.1 Preparação das amostras.

No total foram recebidas 20 amostras pela Eletrobras Eletronuclear, sendo 8 amostras de concentrado de evaporador e 12 de resinas de troca iônica. Todas as amostras se apresentavam como uma mistura de estado sólido e líquido, parecendo um líquido que secou ou um sólido que absorveu umidade. Os recipientes com as amostras foram pesados e então lavados com água até transferência total das amostras para béqueres de 250 mL, os frascos foram secos e pesados novamente para obtenção da massa das amostras. As amostras foram secas e então adicionou-se água régia para iniciar a dissolução, sempre sob aquecimento. As amostras de concentrado de evaporador se solubilizaram completamente apenas com água régia e aquecimento, entretanto, as amostras de resina ainda apresentavam pequenos grãos que se assemelhavam a aparência de vidro, por este motivo as mesmas foram transferidas para béqueres de teflon, secas e retomadas em ácido fluorídrico concentrado sob aquecimento até total dissolução dos sólidos. A dissolução dos concentrados de evaporador foi feita em cerca de 20 minutos enquanto as amostras de resina levaram um pouco mais de uma hora, o tempo de dissolução das amostras variou não mais do que 20 minutos entre amostras do mesmo tipo. Após a abertura da amostra todas foram secas e retomadas em ácido nítrico 0,1 mol/L, transferidas para balões volumétricos de 100 mL e avolumadas.

A quantidade de amostras selecionadas para a realização deste estudo foi limitada, nos próximos tópicos ficará clara a relevância deste fator para as análises. A tabela 7 apresenta a massa inicial das amostras, a incerteza para todas as medidas é 0,0005 g.

Tabela 7 – Massa das amostras iniciais

Amostra	Massa (g)
R1	0,3664
R2	0,3348
R3	0,9640
R4	0,2920
R5	0,4211
R6	0,3298
R7	0,3612
R8	0,3927
R9	0,3324
R10	0,2844
R11	0,2547
R12	0,3960
C1	9,9875
C2	10,1286
C3	8,8857
C4	9,5235
C5	9,8634
C6	9,5786
C7	10,2013
C8	9,7562

## 4.2 Limites de detecção

Todos os limites de detecção apresentados foram calculados segundo o método de Currie [132] (equação 4.1) e entende-se limite de detecção (LD) como o valor a partir do qual pode-se quantificar o radioisótopo de interesse. Em especial, os LDs do  $^{63}\text{Ni}$  e do  $^{90}\text{Sr}$  foram calculados utilizando um branco como sinal de fundo, enquanto nas demais amostras foram usados os sinais de fundo das próprias amostras na região específica da energia de interesse com a ajuda do software Genie 2000.

$$2,71 + 3,29\sqrt{BG} \quad (4.1)$$

Onde BG é a contagem de fundo.

## 4.3 Medidas gama

Todas as medidas de espectrometria gama foram realizadas em um detector de germânio hiperpuro da canberra®), modelo GX4018, com eficiência relativa  $\geq 40\%$  e janela de compósito

de carbono, permitindo medidas em baixíssimas energias. Os ajustes dos picos foram feitos usando o software Genie 2000, que possui boa capacidade de identificação e ajuste de picos [133] e a eficiência de detecção foi determinada usando o software LabSOCS [134] que simula a geometria da amostra a partir dos dados de suas dimensões.

#### 4.4 $^{63}\text{Ni}$ e $^{59}\text{Ni}$

A metodologia aplicada para separação do  $^{63}\text{Ni}$  e do  $^{59}\text{Ni}$  foi baseada no procedimento da Eichrom[57] para separação de Ni.

Uma alíquota de 10 mL da amostra foi coletada e transferida para um béquer, no qual foi adicionado 5 mL de HCl concentrado, e 1 mg de padrão certificado de Ni estável da VHG e a solução foi aquecida até a secura.

Ao sólido remanescente no béquer foram adicionados 5 mL de HCl 1 mol/L, algumas gotas de fenolftaleína, 3 mL de uma solução básica de citrato de potássio e hidróxido de amônio concentrado, de gota em gota, até a solução atingir a faixa de pH entre 8 e 9.

A coluna cromatográfica Ni resin da Eichrom technologies foi posicionada em uma câmara de vácuo e seu líquido inicial foi drenado, em seguida 20 mL de uma solução básica de citrato de potássio 0,2 mol/L foi passada pela coluna para condicioná-la. A amostra foi adicionada e percolou a coluna, podê-se observar a mudança de coloração da coluna de branco para avermelhado, indicando a formação do complexo  $\text{Ni}[\text{DMG}]_2$ . 20 mL da solução de citrato de potássio 0,2 mol/L foram passados pela coluna com objetivo de remover qualquer possível impureza que ainda estivesse presa na coluna, a solução removida foi reservada para análises futuras.

O Ni foi eluído passando 15 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L pela coluna, em seguida para restaurar a coluna, ela foi percolada com 50 mL de uma solução alcoólica saturada de dimetilglioxima (DMG).

Todas as etapas de passagem de líquidos pela coluna foram feitas com vazão em torno de 6 gotas por minuto.

A amostra foi aquecida até 70-80 °C e foi adicionado 1 mL de uma solução alcoólica com 1% de DMG, em seguida foi adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 mol/L, de gota em gota, até a precipitação do complexo  $\text{Ni}[\text{DMG}]_2$ . O precipitado foi filtrado em filtro de fibra de vidro (PRE-FILTRO AP20 0,8 - 8 micrômetros). Para maximizar a homogeneidade da deposição do precipitado a filtração foi feita com o filtro posicionado sobre um suporte de porcelana com tubo, desta maneira o filtro não precisou ser dobrado e o precipitado se distribui sobre a superfície do tubo de maneira homogênea, devido ao suporte de porcelana a filtração

necessitou da ajuda de vácuo para ser realizada. Após a deposição do precipitado em filtro ele foi seco e embrulhado em uma camada de filme de PVC.

A medida do  $^{59}\text{Ni}$  foi feita removendo a tampa protetora de teflon do detector gama de germânio hiper puro e colocando uma camada de papel filme diretamente sobre a janela de carbono do detector, então o filtro com a amostra foi colocado com o lado do precipitado centralizado sobre o detector e a tampa do mesmo foi colocada levemente por cima do filtro sem aplicar maiores pressões além de seu próprio peso. A amostra foi contada desta maneira para minimizar os efeitos de atenuação sob a baixa energia (6,9 keV) do raio-X de interesse do  $^{59}\text{Ni}$ . A amostra foi contada por 2 horas.

Em seguida, o filtro com o complexo de Ni foi lavado em um béquer, assim como o papel filme no qual o mesmo estava embrulhado, com  $\text{HNO}_3$  concentrado para garantir a remoção de todo o precipitado. A solução foi transferida para frascos de cintilação e avolumada para 5 mL. Uma alíquota de 0,06 g foi retirada para cálculo do rendimento.

O frasco de cintilação contendo a amostra foi preenchido com 15 mL do líquido cintilador ultima gold AB e medido por uma hora em detector de cintilação, Hidex SL300, com medida em tripla coincidência.

O cálculo do rendimento foi feito pela técnica de absorção atômica. Uma curva de calibração foi preparada e as amostras foram medidas junto com 3 padrões com diferentes concentrações preparados a partir de um padrão certificado de Ni estável da VHG.

## 4.5 $^{129}\text{I}$

Uma alíquota de 10 mL da amostra foi transferida para um béquer e seca, em seguida dissolveu-se o resíduo com 20 mL de  $\text{NaOH}$  3 mol/L. Adicionou-se 0,16 g de  $\text{KIO}_3$  da Merck, 0,62g de cloridrato de hidroxilamina e o pH foi ajustado entre 1 e 2 com  $\text{HCl}$  e concentrado. Para iniciar a precipitação adicionou-se 0,5 mL de uma solução de  $\text{PdCl}_2$  10 g/L. Após um período de 2 horas o precipitado foi filtrado com um filtro de vibra de vidro (PRE-FILTRO AP20 0,8-8 micras) com auxílio de um suporte de porcelana com tubo e vácuo leve (mínimo de pressão possível). Ainda no suporte de porcelana e sob vácuo, o filtro foi extensivamente lavado com água até o desaparecimento dos cristais de  $\text{NaCl}$  formados juntamente com o precipitado de iodo. Após o desaparecimento dos cristais, o precipitado foi lavado mais algumas vezes para garantir a total remoção do  $\text{NaCl}$ .

O filtro utilizado havia sido seco por 24 horas a 100 °C e pesado, após a etapa de filtração ele foi seco da mesma forma e pesado novamente para cálculo do rendimento da separação por gravimetria.

A medida do  $^{129}\text{I}$  foi feita removendo a tampa protetora de teflon do detector gama de germânio hiper puro e colocando uma camada de papel filme diretamente sobre a janela do detector, então o filtro com a amostra foi colocado com o lado do precipitado centralizado sobre o detector e a tampa do mesmo foi colocada levemente por cima do filtro sem aplicar maiores pressões além de seu próprio peso, então a amostra foi contada por 24 horas.

## 4.6 $^{135}\text{Cs}$

Uma alíquota de 10 mL da amostra foi transferida para um béquer e o  $^{137}\text{Cs}$  foi medido em detector gama de germânio hiper puro. Um béquer de 100 mL foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas, termalizado por uma hora em dessecador, pesado e reservado.

A alíquota foi transferida para um tubo falcon, o meio foi ajustado para nítrico 1,5 mol/L, em seguida adicionou-se 1 mL de molibdato de amônio 0,1 mol/L e 0,5 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 mol/L. Após aguardadas 24 horas para a precipitação ocorrer completamente o tubo foi centrifugado por 30 minutos a 3500 rpm e o sobrenadante foi removido imediatamente.

O precipitado foi dissolvido em 5 mL de NaOH 0,75 mol/L e uma coluna cromatográfica foi preparada com 1 g de resina Dowex 50W-X12. A coluna foi condicionada com 20 mL de NaOH 0,75 mol/L e em seguida a amostra foi transferida do falcon e percolada pela coluna com 30 mL de  $\text{HNO}_3$  1,5 mol/L (3 lavagens de 10 mL cada). Antes de eluir o Cs com 60 mL de HCl 0,75 mol/L e 30 mL de HCL 3 mol/L, 20 mL de água foram passados pela coluna. O Cs foi eluído no béquer previamente seco e reservado.

Com exceção da solução usada na eluição do Cs, todas as demais etapas de passagem pela coluna tiveram suas soluções coletadas em um mesmo béquer que foi reservado para análises de outros elementos e demais testes.

O béquer com a solução eluída contendo o Cs foi aquecido até secar a solução e seco em estufa a 100 °C por 24 horas, termalizado em dessecador por uma hora e pesado. O precipitado presente no béquer foi recolhido e alocado dentro de capsulas adequadas para irradiação, a quantidade de sólido depositada em cada capsula foi pesada nesse processo. O béquer com o restante do precipitado foi pesado novamente logo após a retirada da amostra para irradiação (Não foi possível remover toda a amostra).

A capsula foi irradiada juntamente a um padrão certificado de Cs estável da SPEX, por 8 horas em um fluxo de nêutrons térmicos de  $1-5 \times 10^{13}$  e foi medida por uma hora para determinar as atividades de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{136}\text{Cs}$

O rendimento foi calculado através da diferença entre  $^{137}\text{Cs}$  antes e depois da separação e o  $^{135}\text{Cs}$  foi determinado a partir das concentrações de seu produto de ativação.

## 4.7 $^{90}\text{Sr}$

Uma alíquota de 10 mL da amostra foi transferida para um béquer, adicionou-se 1 mL de uma solução de Sr estável, previamente preparado a partir de um sal de carbonato de Sr da Vetec, com 10 mg/mL de Sr, a amostra foi seca e retomada em meio nítrico 0,1 mol/L. Um papel filtro com poros de 3 micrômetros foi seco por 24 horas a 100 °C e pesado após uma hora de termalização em dessecador.

Foi adicionado 0,3 g de ácido oxálico e o pH foi ajustado entre 4 e 5 sob aquecimento. A solução deve estar a uma temperatura logo abaixo do seu ponto de ebulição. A solução já com o precipitado foi transferida para um tubo falcon usando uma solução com o mesmo pH para ajudar na transferência e centrifugada a 3000 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi retirado e reservado, este procedimento foi repetido mais duas vezes, lavando o precipitado com 40 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  com pH 4.

O precipitado foi dissolvido com 10 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L e transferido para um béquer em duas lavagens de 5 mL cada.

Uma coluna cromatográfica Sr-spec foi preparada em câmara de vácuo e condicionada com 10 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L e a amostra foi percolada pela coluna. A coluna foi lavada com 15 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L e o Sr foi eluído com 20 mL de  $\text{HNO}_3$  0,05 mol/L em um béquer e reservado, a coluna foi lavada então com 15 mL de água para sua preservação.

A vazão utilizada foi de aproximadamente 4 gotas por minuto e todo líquido passado pela coluna, com exceção da etapa de eluição do Sr foi coletado no mesmo béquer que continha o sobrenadante da etapa de centrifugação e reservado para análises futuras.

Adicionou-se ao béquer com o Sr eluído 0,3 g de ácido oxálico e o pH foi ajustado entre 9 e 10 com hidróxido de amônio concentrado, sempre sob aquecimento o mais próximo do ponto de ebulição possível.

O precipitado foi filtrado no papel filtro previamente pesado, e foi seco da mesma maneira que o filtro. A massa do filtro mais o precipitado foi medida para cálculo do rendimento.

O filtro com o precipitado foi dobrado e colocado dentro de um frasco de cintilação de vidro.

O rendimento obtido para esta separação foi em média 40%.

Após um pouco mais de um mês, tempo suficiente para o  $^{90}\text{Sr}$  entrar em equilíbrio com seu filho  $^{90}\text{Y}$  adicionou-se 5 mL de  $\text{HNO}_3$  1 mol/L e 15 mL do cintilador Ultima Gold AB®), os frascos foram vigorosamente agitados, limpos e então a amostra foi medida em um



detector de cintilação líquida Hidex 300 SL por 1 hora para determinação da atividade do  $^{90}\text{Sr}$  juntamente com 3 padrões certificados de  $^{90}\text{Sr}$  do NIST em concentrações diferentes e um branco apenas com 5 mL de  $\text{HNO}_3$  1 mol/L, 15 mL do cintilador e um filtro idêntico aos utilizados na filtração do Sr.

## 5 Resultados e Discussão

As amostras utilizadas neste estudo foram usadas para determinação de outros RDMs que fogem do escopo deste trabalho, isto limitou a quantidade de amostra que pôde ser utilizada em cada análise, explicando a abundância de resultados abaixo do limite de detecção (LD).

As amostras de concentrado de evaporador (C1 - C8), apresentaram consistentemente concentrações inferiores às amostras de resina (R1 - R12). Sabendo que as massas das amostras de resina são, em média, 30 vezes menores que as de concentrado de evaporador, pode-se concluir que as concentrações de atividade das amostras C1-C8 sejam bastante baixas.

A amostra R7 em especial foi bastante atípica em todas as análises, não só nos resultados finais mas também durante os procedimentos de separação, nos quais a mesma sempre destoava das demais, seja apresentando volumes diferentes de precipitado, mostrando uma coloração levemente diferente ou até percolando colunas cromatográficas em velocidade muito diferente das outras amostras. Além disso, durante a etapa de dissolução das amostras, a R7 levou um tempo consideravelmente maior para ser dissolvida. Ela também apresentou concentrações de atividade mais baixas que as demais amostras de resina.

As informações sobre as coletas das amostras são bastante limitadas, uma vez que as mesmas foram entregues dentro de barris de metal e nenhum procedimento realizado anteriormente foi mencionado. A amostra R7 pode ser de uma resina diferente ou ainda pode ser de uma parte da resina onde o fluxo de líquido era mais baixo em relação às demais amostras analisadas, o que explicaria a baixa concentração de radionuclídeos e a maior dificuldade na sua dissolução, uma vez que em uma região de baixo fluxo a deterioração da resina seria menor.

### 5.1 $^{59}\text{Ni}$ e $^{63}\text{Ni}$

### 5.2 Separação

O Fe e o Co podem influenciar na separação do Ni [57] tanto no rendimento quanto na posterior medida dos isótopos de interesse. Na metodologia aplicada neste trabalho o Fe foi estabilizado através da formação de um complexo com citrato, o que impede sua interferência na análise, fazendo com que durante a passagem da amostra pela coluna o mesmo não fique retido. Entretanto, a complexação do Fe com o citrato dificulta a análise sequencial dos RDMs de Ni-Fe, então é aconselhável que o Fe seja separado antes no Ni, caso não seja possível, a molécula de citrato pode ser destruída com ataque ácido.

Já no caso do Co, sua interferência foi insignificante, não teve grande impacto no rendimento da separação e nem atrapalhou a posterior medida do raio-X de baixa energia do  $^{59}\text{Ni}$  (aproximadamente 7 keV). Porém, sua presença foi identificada na medida de espectrometria gama, em pequenas quantidades, o que indica que sua interferência na etapa de separação é pequena, mas não nula. As análises realizadas nesse estudo não permitem identificar o quão relevante a interferência do Co pode ser na análise, uma vez que quantidades variáveis de  $^{60}\text{Co}$  na amostra podem ter impactos mais ou menos relevantes na medida final do  $^{59}\text{Ni}$ . Para garantir que a quantidade de  $^{60}\text{Co}$  não interfira na medida final, Co estável pode ser adicionado à amostra antes da separação a fim de reduzir a quantidade do isótopo que será separado junto ao Ni [57].

Um aspecto básico pouco apresentado na literatura é a vazão utilizada durante a cromatografia em coluna, como foi comentado na metodologia, utilizou-se uma vazão próxima a 1 gota a cada 10 segundos, porém é extremamente difícil controlar simultaneamente a vazão de diversas colunas alocadas em uma mesma câmara de vácuo, a diferença entre as amostras utilizadas pode ainda influenciar na vazão de cada coluna, mesmo todas as amostras e colunas tendo sido tratadas exatamente iguais. A vazão está diretamente ligada a eficiência da cromatográfica e resinas diferentes funcionam melhor em vazões diferentes, no caso da resina utilizada neste trabalho, observou-se que vazões superiores a 1 gota a cada 8 segundos reduzem o rendimento da separação.

Toda a separação do Ni foi baseada na formação do complexo  $\text{Ni}[\text{DMG}]_2$ , este procedimento de precipitação é amplamente utilizado e reconhecido na literatura [33, 54–56, 58], um fator importante e pouco discutido acerca desse método é a disponibilidade do Ni na amostra de interesse, caso o Ni não esteja na forma iônica é esperada uma perda de rendimento na precipitação [135]. No caso deste estudo, após ter sido feita uma extensiva digestão da amostra inicial, esperava-se que todo o Ni estivesse na forma iônica.

A análise gravimétrica do Ni através da precipitação com DMG é possível e a princípio pode parecer uma solução intuitiva e simples para realização do cálculo de rendimento da separação, porém, este método, principalmente em amostras complexas, pode ser bastante complicado [136]. Testes foram realizados baseados em procedimentos apresentados na literatura tentando estabelecer um procedimento para o cálculo de rendimento através da gravimetria do  $\text{Ni}[\text{DMG}]_2$  e apesar de diversos procedimentos diferentes terem sido seguidos a risca, os resultados foram consistentemente insatisfatórios. Em vista da grande utilização do método é razoável considerar que o problema provinha dos reagentes ou equipamentos utilizados nos testes, ou equipamentos ainda da execução dos mesmos.

Uma extensa investigação do que poderia estar causando os resultados insatisfatórios

dos testes seria necessária para resolver a situação, em vista disso uma alternativa mais prática foi adotada e o cálculo do rendimento foi realizado através da análise por absorção atômica com forno de grafite.

Os rendimentos encontrados para esta separação variaram entre 80 e 100 % e estão coerentes com os valores encontrados na literatura.

### 5.2.1 Medidas $^{59}\text{Ni}$

A tabela 8 apresenta a atividade de  $^{59}\text{Ni}$  encontrada nas amostras.

Tabela 8 – Resultados de atividade do  $^{59}\text{Ni}$

$^{59}\text{Ni}$			
Amostra	Atividade (Bq/g)	LDs (Bq/g)	Incerteza (%) da medida
R1	813	16	15
R2	833	16	15
R3	123	5	15
R4	819	20	15
R5	672	23	15
R6	314	15	15
R7		11	<LD
R8	948	21	15
R9	1005	19	15
R10	1685	23	15
R11	368	42	15
R12	368	13	15
C1		0,42	<LD
C2		0,46	<LD
C3		0,46	<LD
C4		0,59	<LD
C5		0,45	<LD
C6		0,45	<LD
C7		0,42	<LD
C8		0,46	<LD

O  $^{59}\text{Ni}$  possui duas emissões de raios-X em 6,915 e 6,930 keV, com intensidades de 10,4 e 20,4 % respectivamente. Devido à proximidade entre a energia dos raios-X o software utilizados não conseguiu diferenciar os dois picos gerados na medida, porém, considerou-se as duas emissões como uma única, com energia de 6,925 e 30,8 % de intensidade.

A figura 2 apresenta o espectro da medida da amostra R10, podemos ver um grande pico na energia de 6,9 keV, acompanhado por dois picos desconhecidos de energias mais

baixas, que estão em torno de 4,5 e 2,5 keV. Assumiu-se que esses picos estão associados às propriedades intrínsecas do detector, pois os mesmos estão presentes em todas as medidas realizadas no mesmo, podendo, dependendo da atividade da amostra medida, apresentar pequenos deslocamentos de energia.

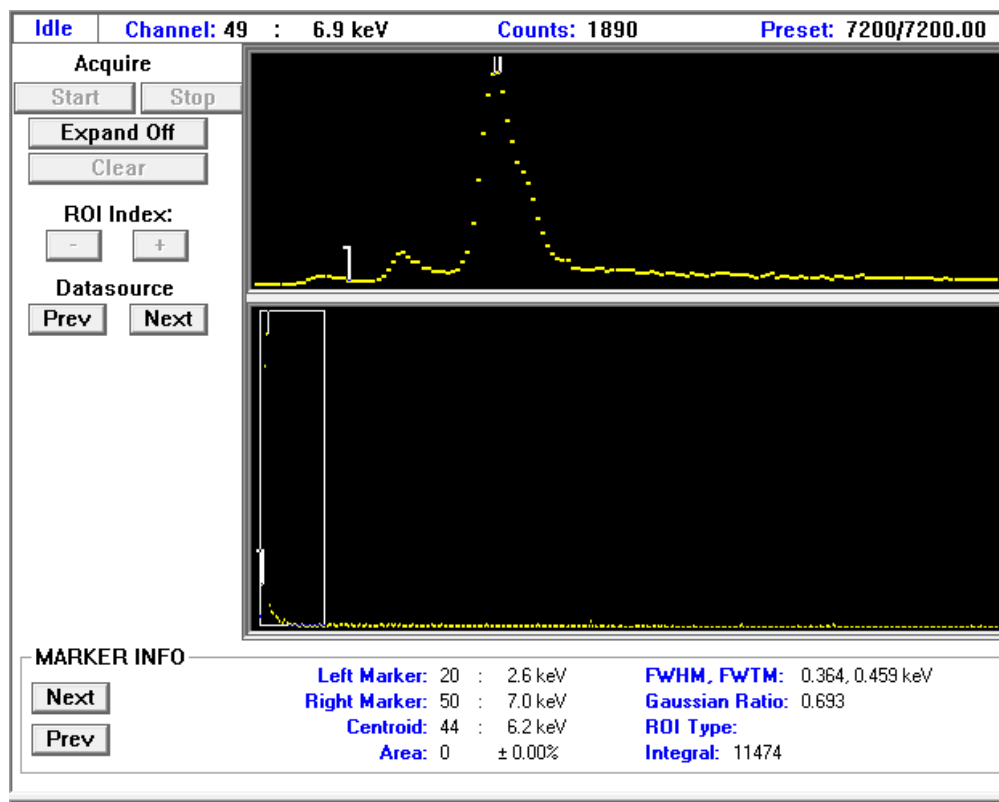


Figura 2 – Espectro gama da medida de  $^{59}\text{Ni}$  da amostra R10

Os picos desconhecidos presentes na figura 2 estão com poucas contagens em relação ao pico de interesse (6,9 keV), por isso, não se percebe o possível impacto que eles podem causar. A figura 3 apresenta o espectro da medida da amostra C2, nela podemos observar claramente o impacto dos picos mencionados anteriormente. Para amostras com concentrações de atividade mais baixas, estes picos podem impossibilitar a detecção do  $^{59}\text{Ni}$ .

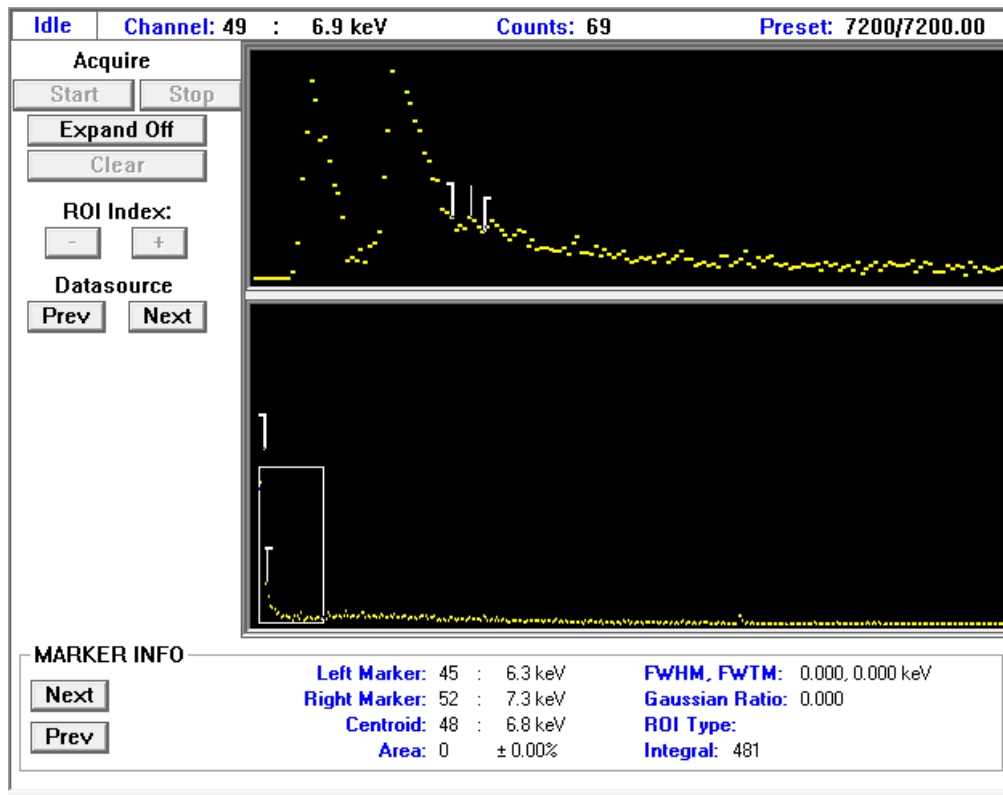


Figura 3 – Espectro gama da medida de  $^{59}\text{Ni}$  da amostra C2

### 5.2.2 Medidas $^{63}\text{Ni}$

A tabela 9 apresenta os resultados das medidas de cintilação líquida do  $^{63}\text{Ni}$ .

Tabela 9 – Resultados de atividade do  $^{63}\text{Ni}$

$^{63}\text{Ni}$			
Amostra	Atividade (Bq/g)	LD (Bq/g)	Incerteza (%) da medida
R1	$4,37 \times 10^5$	0,26	0,2
R2	$3,28 \times 10^5$	0,28	0,04
R3	$7,72 \times 10^4$	0,10	0,07
R4	$4,56 \times 10^5$	0,33	0,2
R5	$1,78 \times 10^5$	0,23	0,06
R6	$1,69 \times 10^5$	0,29	0,04
R7	$1,54 \times 10^5$	0,26	0,09
R8	$3,67 \times 10^5$	0,24	0,1
R9	$6,53 \times 10^5$	0,29	0,1
R10	$5,14 \times 10^5$	0,34	0,1
R11	$3,23 \times 10^5$	0,38	0,4
R12	$1,94 \times 10^5$	0,24	0,3
C1	54,4	0,01	0,6
C2	159,0	0,01	0,2
C3	182,9	0,01	0,3
C4	193,9	0,01	0,3
C5	59,5	0,01	0,4
C6	40,0	0,01	0,5
C7	47,0	0,01	0,4
C8	84,5	0,01	0,3

### 5.3 $^{129}\text{I}$

O iodo é um composto volátil em forma de  $\text{I}_2$ , por isso é importante trabalhar amostras que contenham iodo em meio redutor e básico para evitar sua volatilização, além disso, este meio também auxilia na disponibilização do iodo em solução, reduzindo compostos como  $\text{IO}_3^-$  para  $\text{I}^-$  e  $\text{I}_3^-$ . O meio básico precisa de uma quantidade grande de uma base forte em relação à pequena quantidade de iodo presente na amostra, para 0,16 g de  $\text{KIO}_3$  foram necessários 20 mL de  $\text{NaOH}$  3 mol/L junto de 0,62 g do agente redutor cloridrato de hidroxilamina para que esta etapa não influenciasse negativamente no rendimento da separação. Volumes menores que 20 mL de  $\text{NaOH}$  foram testados assim como concentrações inferiores e o impacto negativo no rendimento da separação foi evidente.

No procedimento utilizado, o  $\text{PdCl}_2$  foi adicionado à solução após mudança do meio

para pH ácido, não foram percebidos impactos negativos da realização do método nesta ordem, mas entra como sugestão a adição do  $\text{PdCl}_2$  antes da mudança do meio, pois desta forma o iodo ficará em meio ácido o menor tempo possível, uma vez que a precipitação se iniciará com a mudança de pH.

O  $^{129}\text{I}$  não foi encontrado em pouco mais da metade das amostras analisadas, dessas, a maioria foi de concentrado de evaporador.

Considerando que todas as outras medidas realizadas para os demais núclídeos apresentados neste trabalho indicaram que as amostras de concentrado de evaporador possuem de fato uma quantidade menor dos radionuclídeos em questão, é plausível assumir que as amostras de C1 a C8 estão abaixo do LD, com exceção da amostra C2.

Por outro lado, as amostras de resina em sua maioria tiveram a atividade de iodo quantificada, o que pode ser um indicativo de que a incapacidade de detecção de  $^{129}\text{I}$  nas amostras R10 e R11 possa ter um motivo diferente de estarem abaixo do LD da medida.

Todas as amostras foram tratadas exatamente da mesma maneira, eliminando a possibilidade de o problema ser relacionado a erros no processo de separação, uma vez que se este fosse o caso, o erro se apresentaria para todas as amostras. Além disso, os espectros de todas as amostras estavam limpos, ou seja, não haviam quantidades relevantes de outros radionuclídeos presentes que pudessem interferir na medida do  $^{129}\text{I}$  indicando uma boa separação.

Um agravante da situação mencionada acima é que o filtro utilizado para esta separação não era o ideal, apesar de ser a melhor opção disponível. Seria melhor, utilizar um filtro com poros menores, uma vez que foi necessário realizar a filtração em pressões de vácuo muito baixas para evitar que o precipitado passasse pelo filtro, bem como fomentar o crescimento dos cristais do precipitado com aquecimento. Outra opção seria realizar a filtração sem vácuo, o que traria uma grande dificuldade de se manter uma geometria consistente nas amostras, mas este problema pode ser contornado caso o analista possua acesso a um padrão de  $^{129}\text{I}$ , que poderia ser tratado e medido como as amostras a fim de tornar a geometria das amostras irrelevante.

Ainda sobre a formação do precipitado, foi evidente a diferença no tamanho dos grãos do precipitado formado nas amostras de concentrado de evaporador e nas de resina. O precipitado das amostras de resina era muito mais fino e conseqüentemente difícil de ser retido no filtro, o que indica que a matriz da amostra pode ter grande influência neste método de separação, a dificuldade na filtração da amostra refletiu nos resultados do rendimento, que foram menores para as amostras de resina o que não foi um grande problema uma vez que o menor rendimento obtido foi de 80% e variaram até 100%.



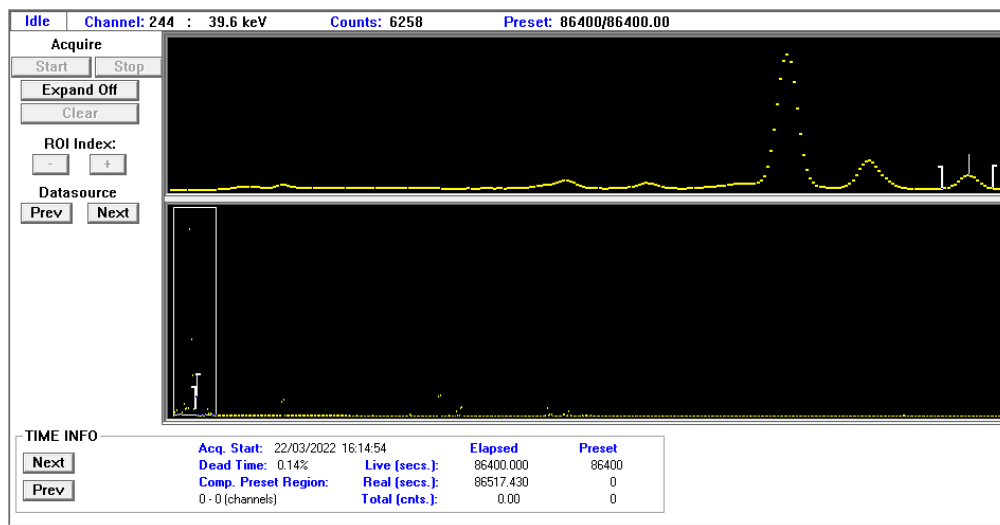
A tabela 10 apresenta os resultados de atividade para o  $^{129}\text{I}$ . A amostra R2 em especial apresentou uma incerteza quase 10 vezes maior que as demais, mesmo tendo uma atividade maior que algumas amostras, isso foi devido a um BG maior durante a medida, o que pode ter sido causado por dois motivos; uma concentração de radionuclídeos maior na amostra ou uma separação pior. Como a amostra R2 não apresentou um comportamento semelhante em nenhuma das demais medidas, conclui-se que o problema foi causado no processo de separação.

Por outro lado, a amostra R7, que apresentou um comportamento atípico em relação as demais amostras de resina, em todas as análises, sempre mostrando concentrações de atividade menores que as demais, no caso específico da medida de  $^{129}\text{I}$ , sua concentração de atividade foi consideravelmente maior que as demais.

Além disso, a amostra C2, foi determinada, diferente das demais amostras de concentrado de evaporador. Assim como as amostras de concentrado de evaporador apresentaram concentrações mais baixas dos radionuclídeos do que as demais amostras de maneira geral, a amostra R7 também, o que pode indicar uma melhor efetividade do método de separação do iodo em amostras com quantidade menor de outros compostos, talvez uma etapa de pré-separação anterior à precipitação com Pd possa ser um incremento relevante para o método.

As amostras R5 e R8 foram determinadas, porém, seus picos estavam com as energias deslocadas e tiveram que ser ajustados. A identificação de picos deslocados em uma amostra desconhecida muitas vezes não pode ser feita, entretanto, no caso do  $^{129}\text{I}$ , o padrão de emissões é facilmente identificado mesmo tendo sido deslocado.

Na figura 4 podemos ver claramente os 3 picos característicos do  $^{129}\text{I}$ , sendo o pico de decaimento gama com energia de 39,6 keV utilizado para determinação do radionuclídeo, enquanto os outros dois picos com 33,5 e 29,5 keV são raios-X característicos do espectro.

Figura 4 – Espectro gama da medida de  $^{129}\text{I}$  da amostra R7

O deslocamento na energia mencionado a pouco pode ser observado na figura 5 que apresenta o espectro da amostra R5. Os 3 picos característicos do  $^{129}\text{I}$  podem ser facilmente identificados neste espectro, porém, evidencia-se o deslocamento das energias de cada pico, sendo este deslocamento linear (todos os picos deslocados -2 keV). Neste caso o software Genie-2000 não é capaz de identificar os picos como sendo referentes ao iodo, mas basta calibrar a energia para que o software consiga fazer a identificação e o cálculo da concentração de atividade, incerteza e LD.

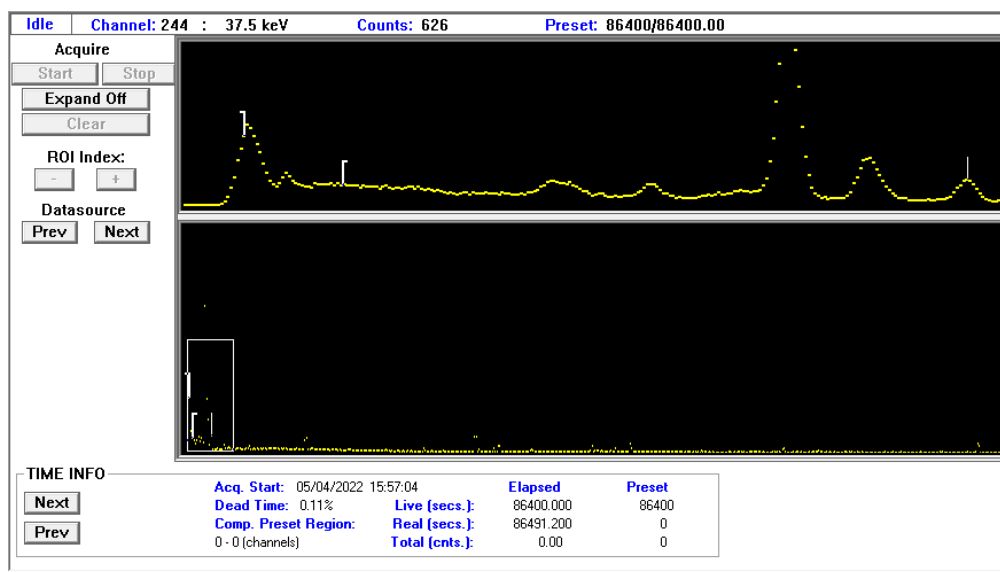
Figura 5 – Espectro gama da medida de  $^{129}\text{I}$  da amostra R5

Tabela 10 – Resultados de atividade do  $^{129}\text{I}$ 

$^{129}\text{I}$			
Amostra	Atividade (Bq/g)	LD (Bq/g)	Incerteza (%) da medida
R1	63	4	15
R2	85	4	140
R3	25	2	15
R4	95	4	15
R5	39	2	15
R6	111	4	15
R7	535	5	15
R8	41	5	15
R9	58	4	15
R10		4	<LD
R11		5	<LD
R12	120	3	15
C1		0,1	<LD
C2	0,61	0,1	15
C3		0,1	<LD
C4		0,1	<LD
C5		0,05	<LD
C6		0,1	<LD
C7		0,1	<LD
C8		0,1	<LD

## 5.4 $^{135}\text{Cs}$

Na etapa de coprecipitação com o molibdato de amônio a quantidade necessária de reagentes variou entre as amostras, algumas precisaram de uma quantidade maior tanto do molibdato quanto do ácido fosfórico. Como esses reagentes não vão interferir em nenhuma outra etapa da separação é recomendado que seja utilizado o dobro do que foi apresentado neste trabalho. Outro fator que interfere diretamente na precipitação é a quantidade de Cs na amostra, então amostras mais ricas em Cs precisarão de menores quantidade dos reagentes mencionados.

A resina Dowex 50W-X12 utilizada na análise cromatográfica do Cs é muito antiga, devido ao seu tempo de armazenamento considerou-se que sua integridade pudesse estar comprometida então o procedimento de cromatografia foi extensivamente testado antes de ser colocado em prática com as amostras. O procedimento foi validado utilizando um padrão certificado de  $^{137}\text{Cs}$  do IRD, porém constatou-se a remoção total do Cs preso em coluna através da lavagem com 50 mL de HCl 0,75 mol/L, enquanto que normalmente na literatura

nesta concentração o HCl é usado apenas para lavagem e na concentração de 3 mol/L é que ele é usado para eluição do Cs.

Mesmo assim a etapa de lavagem com HCl 3 mol/L não foi retirada do procedimento para garantir a remoção total do Cs e qualquer outro interferente da coluna.

Seria possível também que o comportamento da resina diferisse do apresentado nos testes durante a separação das amostras e isso não podia ser testado, pois não era possível simular a complexidade da amostra, uma vez que a mesma não era conhecida. Por isso todo efluente da coluna, com exceção da etapa de eluição do Cs, foram medidos em um detector de germânio hiper puro para identificar o  $^{137}\text{Cs}$ , o que garantiu, que de fato, o Cs havia sido eluído com HCl 0,75 mol/L, pois o  $^{137}\text{Cs}$  não foi encontrado na medida.

Os rendimentos encontrados para essa separação variaram consideravelmente, de 35 a 100 %. Como o cálculo do rendimento foi realizado através da medida do  $^{137}\text{Cs}$ , antes e após a separação, ele fica sujeito a precisão dessa medida, que, no caso, estava próxima ao LD, isso pode ter sido a causa da grande variação.

Após a etapa de eluição do Cs, a solução é totalmente seca, o precipitado formado é bastante higroscópico, se o seu armazenamento não for muito bem selado ele pode absorver água o suficiente para expandir e vazar para fora do recipiente, isso ocorreu com as amostras C7 e C8 por esse motivo elas não estão presentes na tabela 11 que apresenta os LDs das demais amostras.

Não foi possível identificar o  $^{135}\text{Cs}$  em nenhuma das amostras estudadas por dois motivos diferentes, um deles foi a análise sequencial do Cs após a separação da Ag, a amostra em si não possui Ag o suficiente para interferir na medida do  $^{136}\text{Cs}$  após a ativação neutrônica, porém, os resquícios do carregador utilizados na separação da Ag foram ativados, gerando  $^{110m}\text{Ag}$  que apresenta uma emissão de 818 keV, que mesmo com uma intensidade de apenas 7,43% foi o suficiente para impossibilitar a identificação do pico de mesma energia do  $^{136}\text{Cs}$ . O segundo motivo é que o próprio Cs estável é ativado formando  $^{134}\text{Cs}$  em quantidades muito maiores que o  $^{136}\text{Cs}$  mesmo sem adição de carregador durante o processo de separação. Não somente o  $^{134}\text{Cs}$  mas diversos outros produtos de ativação contribuíram com o aumento do fundo do espectro na região de interesse e ajudaram a mascarar o pico que permitiria a identificação do  $^{135}\text{Cs}$ .

A figura 6 mostra claramente o efeito dos interferentes na região de 818 keV, podemos ver uma grande influência do efeito compton de decaimentos mais energéticos e o pico presente nesta energia é, sem dúvidas, proveniente do decaimento da  $^{110m}\text{Ag}$ , pois o mesmo mantém a proporção adequada descrita na literatura quanto a intensidade de cada decaimento do isótopo.

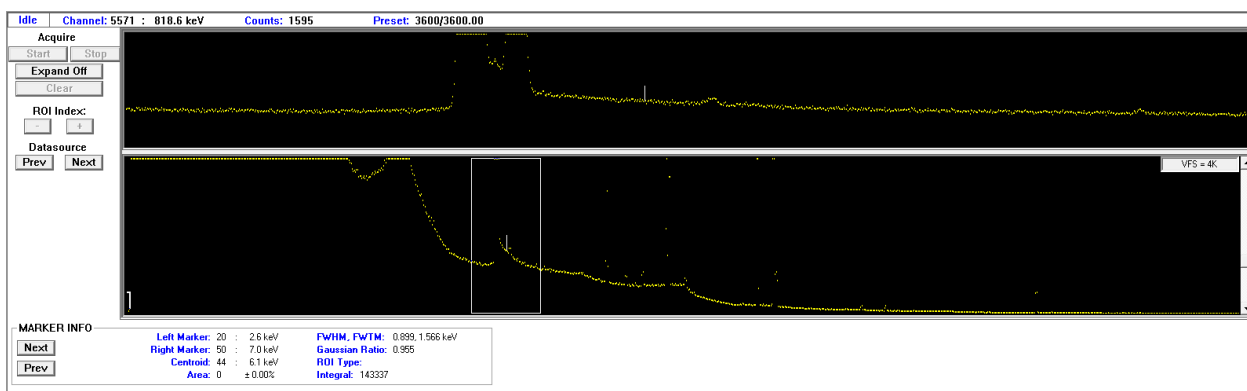


Figura 6 – Espectro gama da medida de  $^{136}\text{Cs}$  da amostra R4

Os dois fatores mencionados acima ocasionaram em limites de detecção altos quando comparados com os demais elementos analisados.

O LD da amostra R11 em específico está uma ordem de grandeza menor que as demais amostras de resina, isso não ocorreu apenas com o LD mas também com a atividade dos demais elementos identificados no espectro.

Tabela 11 – Limites de detecção do  $^{136}\text{Cs}$

$^{136}\text{Cs}$	
Amostra	LD (Bq/g)
R1	151
R2	136
R3	110
R4	349
R5	235
R6	231
R7	187
R8	170
R9	194
R10	220
R11	20
R12	118
C1	4,7
C2	2,8
C3	2,7
C4	3,2
C5	4,7
C6	4,7

## 5.5 $^{90}\text{Sr}$

As etapas de passagem de soluções pela coluna foram feitas com uma vazão baixa (4 gotas por minuto), o que torna o processo demorado, porém, vazões maiores foram testadas e tiveram grande impacto negativo no rendimento da separação.

Após a separação o  $^{90}\text{Sr}$  foi filtrado e colocado junto com o filtro dentro dos frascos de cintilação. Os filtros podem interferir na análise de cintilação líquida bloqueando os fótons da solução, para contornar este problema existem algumas soluções, os filtros podem ser dissolvidos, o precipitado pode ser lavado do filtro ou ainda pode-se utilizar um branco com um filtro. Optou-se por utilizar um filtro no branco, pois essa era a solução mais prática, porém, a influência do filtro quando comparada a uma solução sem filtro foi estudada.

Cinco padrões de  $^{90}\text{Sr}$  com concentrações diferentes foram preparados e divididos em 2, alíquotas ax e bx de acordo com suas concentrações. As alíquotas ax foram precipitadas, dissolvidas e transferidas para frascos de cintilação e as alíquotas bx foram precipitadas, filtradas e colocadas junto aos filtros em frascos de cintilação. Os frascos foram avolumados assim como no procedimento apresentado na metodologia do  $^{90}\text{Sr}$ . Constatou-se uma variação pequena entre as alíquotas ax e bx, o segundo conjunto apresentou resultados 0,02% menores que as alíquota ax. Então, fica evidente a interferência causada pelos filtros e, considerando as incertezas obtidas na medida, ela não pode ser desconsiderada.

Além da interferência do filtro foi observado também um rendimento na medida de 85% que se manteve consistente ao longo de todos os testes realizados que também pôde ser observado na análise final das amostras, este rendimento foi corrigido.

Os demais radionuclídeos estudados neste trabalho apresentaram no máximo uma variação de uma ordem de grandeza para as amostras de resina, no caso do  $^{90}\text{Sr}$  a variação foi um pouco maior, sendo de até 2 ordens de grandeza.

A incerteza da medida foi definida repetindo a medida 6 vezes e calculando o desvio padrão, os resultados apresentados na tabela 12 são as médias das medidas e seus desvios padrão.

As amostras R4 e R5 apresentaram atividades menores que o branco, por isso não estão presentes na tabela.

Tabela 12 – Resultados de atividade do  $^{90}\text{Sr}$ 

$^{90}\text{Sr}$			
Amostra	Atividade (Bq/g)	LD (Bq/g)	Incerteza (%) da medida
R1	21,34	0,12	0,09
R2	0,35	0,14	0,07
R3	5,35	0,05	0,09
R4		0,15	<LD
R5		0,11	<LD
R6	44,35	0,14	0,03
R7	3,05	0,13	0,03
R8	33,65	0,11	0,01
R9	55,58	0,14	0,02
R10	41,10	0,16	0,02
R11	58,04	0,18	0,02
R12	42,98	0,12	0,01
C1	0,39	0,005	0,02
C2	0,52	0,005	0,01
C3	0,40	0,005	0,02
C4	1,04	0,005	0,02
C5	0,69	0,005	0,03
C6	0,82	0,005	0,02
C7	1,71	0,004	0,03
C8	6,22	0,005	0,02

## 5.6 Determinação sequencial

Ao longo das metodologias foi descrito que os efluentes das separações sempre eram reservados para análises futuras, devido à quantidade limitada de solução esses efluentes foram utilizados na determinação dos radionuclídeos e em testes para análises sequenciais. Além disso, os radionuclídeos contemplados neste trabalho não foram os únicos analisados nas amostras, por isso alguns nuclídeos não discutidos no trabalho podem aparecer neste trecho.

Ni-Fe: As análises de Ni foram feitas com amostras virgens, sem nenhuma outra separação tendo sido feita previamente, mas como já foi mencionado, no procedimento do Ni utiliza-se citrato que complexa com ferro, o que dificulta a sua posterior separação. Então caso seja possível, o ideal é que o Fe seja separado antes do Ni.

Ni-I: A metodologia escolhida para a separação do iodo utiliza um excesso de  $\text{PdCl}_2$  para garantir a precipitação do  $\text{PdI}_2$ , isto pode ser um problema durante a separação do

Ni através da DMG, uma vez que o Pd também precipita com a mesma em meio clorídrico [137]. Apesar disso, as soluções utilizadas na separação de Ni e Pd, para a mesma coluna cromatográfica, são diferentes, o que pode possibilitar a análise sequencial de Iodo-Níquel. Esta sequência não foi testada neste trabalho.

Ag-Cs-Sr: Esta sequência foi realizada, como discutido anteriormente existe grande interferência da prata na medida do Cs por ativação neutrônica, porém, a Ag e o Cs não tiveram nenhum impacto nas medidas de Sr, que foram realizadas com sucesso.



## 6 CONCLUSÕES

Todas as metodologias adaptadas foram capazes de determinar os radionuclídeos desejados, com exceção da metodologia do Cs, que funcionou bem em todos os testes, porém, nas medidas das amostras apresentou limites de detecção maiores que as outras análises.

As amostras de concentrado de evaporador apresentaram concentrações menores, de modo geral, do que as amostras de resina, mesmo a massa utilizada nas análises ter sido, em média, 25 vezes maior para as amostras de concentrado.

Acredita-se que algumas amostras, principalmente as de concentrado de evaporador, não tiveram seus radionuclídeos detectados devido à baixa concentração dos mesmos na amostra, por isso é sugerido o uso de uma quantidade maior de amostra em estudos futuros.

A amostra R7 em especial apresentou atividades mais baixas que as demais amostras de resina, isso pode ser devido à maneira com a qual a coleta foi feita ou a região específica, da qual esta amostra foi retirada, indicando um fluxo não homogêneo dos radionuclídeos no sistema desmineralizador do reator.

A metodologia desenvolvida para separação do iodo é baseada em sua precipitação na forma de  $PdI_2$ , nenhuma metodologia similar foi encontrada na literatura. Esta metodologia é mais fácil de ser empregada que as demais metodologias apresentadas, requer poucos reagentes e equipamentos analíticos e pode ser realizada rapidamente.

## Referências

- 1 BREEZE, P. *Power Generation Technologies*. 2. ed. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA: Elsevier Ltd., 2014. ISBN:978-0-08-098330-1.
- 2 SMIL, V. *Energy in World History*. USA, 5500 Central Avenue, Boulder, Colorado, 80301 2877: Westview Press Inc., 1994. ISBN: 0-8133 1901-3.
- 3 S. Zenga , Y. Liub , C. Liua , X. Nana. A review of renewable energy investment in the brics countries: History, models, problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, p. 860–872, 2017. Doi: doi:10.1016/j.rser.2017.03.016.
- 4 Ahmad, S., Tahar, R. M. Selection of renewable energy sources for sustainable development of electricity generation system using analytic hierarchy process: A case of malaysia. *Renewable Energy*, v. 63, p. 458–466, 2014. Doi: 10.1016/j.renene.2013.10.001.
- 5 Brook, B. W., Bradshaw, C. J. A. Key role for nuclear energy in global biodiversity conservation. *Conservation Biology*, v. 29, p. 702–712, 2014. Doi: 10.1111/cobi.12433.
- 6 TSOULFANIDIS, N. (Ed.). *Nuclear Energy*. 2. ed. [S.l.]: Springer Science+Business Media, LLC, 2018. in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series. ISBN:978-1-4939-6617-2 Doi: doi.org/10.1007/978-1-4939-6618-9.
- 7 S. B. KRIVIT, J. H. LEHR, T. B. KINGERY (Ed.). *Nuclear Energy Encyclopedia*. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2011. (Wiley series on energy).
- 8 GOLDBERG, S.; ROSNER, R. Nuclear reactors: Generation to generation. In: AMERICAN ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES CAMBRIDGE. [S.l.], 2011.
- 9 NUCLEAR Power Reactors in the World. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2021. (Reference Data Series, 2). ISBN 978-92-0-124421-5. Disponível em: <https://www.iaea.org/publications/14989/nuclear-power-reactors-in-the-world>.
- 10 LILLEY, J. S. *Nuclear Physics: Principles and Applications*. 1<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Wiley, 2001.
- 11 RONEN, Y. A rule for determining fissile isotopes. *Nuclear Science and Engineering*, v. 152(3), p. 334–335, 2006. Doi: 10.13182/nse06-a2588.
- 12 MUNITA, C. S.; GLASCOCK, M. D.; HAZENFRATZ, R. Neutron activation analysis: An overview. In: *Recent Advances in Analytical Techniques*. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2019. p. 179–227. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/9781681085722119030007>.
- 13 HAUTOJÄRVI, P.; VEHANEN, A. Introduction to positron annihilation. In: *Topics in Current Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 1979. p. 1–23. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-81316-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-81316-0_1).
- 14 EVANS, R. D. *The atomic nucleus*. [S.l.]: McGraw Hill. Inc., 1955.

- 15 R. Y. R. Kuramoto, C. A. Appoloni. Uma breve história de política nuclear brasileira. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 19, n. 3, p. 379–392, Dezembro 2002.
- 16 CARVALHO, J. F. The role of nuclear energy in brazil. *Estudos Avançados*, v. 26(74), p. 293–308, 2012.
- 17 Org. Carlos Patti. *O programa nuclear brasileiro: Uma história oral*. 1<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Editora Fundação Getulio Vargas, 2014.
- 18 DETERMINATION and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009. (Nuclear Energy Series, NW-T-1.18). ISBN 978-92-0-110808-1. Disponível em: <https://www.iaea.org/publications/7985/determination-and-use-of-scaling-factors-for-waste-characterization-in-nuclear-power-plants>.
- 19 Chien C. Lin, Committee on Nuclear and Radiochemistry, National Research Council. *Radiochemistry in Nuclear Power Reactors*. National Academies Press, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.17226/9263>.
- 20 PWR Primary Water Chemistry Guidelines. Palo Alto, CA: EPRI, 1999. (Volume 1, Revision 4, TR-105714-V1R4).
- 21 NEEB, K.-H. *The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors*. Berlin, New York: De Gruyter, 2011. ISBN 9783110812015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/9783110812015>.
- 22 Ojovan M.I. , Lee W. E. *An introduction to nuclear waste immobilisation*. 2<sup>o</sup>. ed. [S.l.]: Elsevier, 2014.
- 23 DOBLE, M.; KUMAR, A. Chapter 15 - waste from nuclear plants. In: DOBLE, M.; KUMAR, A. (Ed.). *Biotreatment of Industrial Effluents*. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2005. p. 169 – 175. ISBN 978-0-7506-7838-4. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750678384500166>.
- 24 Choppin G. , Liljenzin J. , Rydberg J. , Ekberg C. *Radiochemistry and nuclear chemistry*. 4th. ed. [S.l.]: Academic Press, 2013.
- 25 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *IAEA Safety Standard for protecting people and the environment: Classification of Radioactive Waste*. [S.l.], 2009. (IAEA safety standard series, GSG-1).
- 26 CLASSIFICATION of Radioactive Waste. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009. (General Safety Guides, GSG-1). ISBN 978-92-0-109209-0. Disponível em: <https://www.iaea.org/publications/8154/classification-of-radioactive-waste>.
- 27 ELETROBRAS ELETRONUCLEAR. *Gerenciamento de resíduo: Resíduos radioativos*. [S.l.]. Disponível em: <http://www.eletronuclear.gov.br/Sociedade-e-Meio-Ambiente/Paginas/Gerenciamento-de-residuos.aspx>. Acesso em: 13 maio. 2020.
- 28 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Seleção e escolha de locais para depósitos de rejeitos radioativos*. [S.l.]. Cnen, 1990. (NE-6.06.).

- 29 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. . *Critérios de aceitação para deposição de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação*. [S.l.]. . Rio de Janeiro: Cnen, 2002.(NN-6.09.).
- 30 HOU, X. Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for characterization of waste in decommissioning of nuclear facilities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 273, n. 1, p. 43–48, 2007. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.473.7543&rep=rep1&type=pdf> Acesso em: 7 dez. 2018.
- 31 LUKAUSKAS, D. Method to determine the nuclide inventory of low-activity waste of the RBMK-1500 reactor. *Lithuanian Journal of Physics*, Lithuanian Academy of Sciences, v. 46, n. 4, p. 497–503, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.3952/lithjphys.46413>).
- 32 KIM, T.-H. et al. Statistical methodologies for scaling factor implementation: Part 1. overview of current scaling factor method for radioactive waste characterization. *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology(JNFCWT)*, The Korean Radioactive Waste Society, v. 18, n. 4, p. 517–536, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2020.18.4.517>).
- 33 TADDEI, M. et al. Determination of  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{59}\text{Ni}$  in spent ion-exchange resin and activated charcoal from the IEA-r1 nuclear research reactor. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, v. 77, p. 50–55, jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.02.014>).
- 34 Wilson, Ian D., E. R. Adlard, Michael Cooke, and C. F. Poole. *Encyclopedia of Separation Science*. [S.l.]: Academic Press, 1996.
- 35 L'ANNUNZIATA, M. F.; KESSLER, M. J. Chapter 7 - liquid scintillation analysis: Principles and practice. In: L'ANNUNZIATA, M. F. (Ed.). *Handbook of Radioactivity Analysis (Third Edition)*. Third edition. Amsterdam: Academic Press, 2012. p. 423 – 573. ISBN 978-0-12-384873-4. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123848734000074>).
- 36 SALONEN, L. et al. Chapter 9 - environmental liquid scintillation analysis. In: L'ANNUNZIATA, M. F. (Ed.). *Handbook of Radioactivity Analysis (Third Edition)*. Third edition. Amsterdam: Academic Press, 2012. p. 625 – 693. ISBN 978-0-12-384873-4. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123848734000098>).
- 37 CHOPPIN, G. et al. Chapter 8 - radiation effects on matter. In: CHOPPIN, G. et al. (Ed.). *Radiochemistry and Nuclear Chemistry (Fourth Edition)*. Fourth edition. Oxford: Academic Press, 2013. p. 209 – 237. ISBN 978-0-12-405897-2. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124058972000082>).
- 38 CHOPPIN, G. et al. Chapter 9 - detection and measurement techniques. In: CHOPPIN, G. et al. (Ed.). *Radiochemistry and Nuclear Chemistry (Fourth Edition)*. Fourth edition. Oxford: Academic Press, 2013. p. 239 – 295. ISBN 978-0-12-405897-2. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124058972000094>).

- 39 CASSETTE, P.; BOUCHARD, J. The design of a liquid scintillation counter based on the triple to double coincidence ratio method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Elsevier BV, v. 505, n. 1-2, p. 72–75, jun. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(03\)01023-4](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(03)01023-4).
- 40 HOU, X. Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 318, p. 1597–1628, 2018.
- 41 M. B. Nisti, C. H. R. Saueia and B. P. Mazzilli. Comparison of triple to double coincidence ratio and quench parameter external methods for the determination of  $^3\text{H}$  efficiency by liquid scintillation counting. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013*, p. 24–29, novembro 2013.
- 42 NISTI, M. B. *SISTEMA AMBIENTAL APLICADO à LIBERAÇÃO DE EFLUENTE RADIOATIVO LíQUIDO*. Dissertação (Mestrado) — INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- 43 Marcelo B. Nisti, Adir J. G. Santos, Maria A. F. Pires, Marycel E. B. Cotrim, Wagner R. Terazan. Method to determine the release dilution factor for liquid radioactive effluent. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009*, setembro 2009.
- 44 UNIVERSITY OF WISCONSIN - MILWAUKEE ENVIRONMENTAL HEALTH, SAFETY AND RISK MANAGEMENT RADIATION SAFETY PROGRAM. *LIQUID SCINTILLATION COUNTING*. [S.l.]. Disponível em: [https://ehs.psu.edu/sites/ehs/files/lsc\\_theory\\_part\\_2.pdf](https://ehs.psu.edu/sites/ehs/files/lsc_theory_part_2.pdf), acessado em: 9 de Setembro. 2020.
- 45 PERKIN ELMER INC. *Use and Preparation of Quench Curves in Liquid Scintillation Counting*. [S.l.]. 6 p. Disponível em: [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-167821APP\\_Use-and-Preparation-of-Quench-Curves-in-Liquid-Scintillation-Counting.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-167821APP_Use-and-Preparation-of-Quench-Curves-in-Liquid-Scintillation-Counting.pdf), acessado em: 9 de Setembro. 2020.
- 46 REINHARDT, N.; HERRMANN, L. Gamma-ray spectrometry as versatile tool in soil science: A critical review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Wiley, v. 182, n. 1, p. 9–27, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jpln.201700447>.
- 47 KNOLL, G. F. (Ed.). *Radiation detection and measurement*. 4th. ed. [S.l.]: Wiley, 2010.
- 48 GILMORE, G. *Practical Gamma-ray Spectroscopy*. 2. ed. [s.n.], 2008. ISBN 0470861967,9780470861967. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=70b2194b370226b85aeb4727dc715846>.
- 49 MCCAY, A. et al. Gamma-ray spectrometry in geothermal exploration: State of the art techniques. *Energies*, MDPI AG, v. 7, n. 8, p. 4757–4780, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en7084757>.

- 50 HENDRIKS, P.; LIMBURG, J.; MEIJER, R. de. Full-spectrum analysis of natural -ray spectra. *Journal of Environmental Radioactivity*, Elsevier BV, v. 53, n. 3, p. 365–380, abr. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0265-931x\(00\)00142-9](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00142-9).
- 51 OVERWATER, R. M.; BODE, P.; GOEIJ, J. J. de. Gamma-ray spectroscopy of voluminous sources corrections for source geometry and self-attenuation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Elsevier BV, v. 324, n. 1-2, p. 209–218, jan. 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(93\)90978-q](https://doi.org/10.1016/0168-9002(93)90978-q).
- 52 FROSIO, T. et al. A novel technique for the optimization and reduction of gamma spectroscopy geometry uncertainties. *Appl. Radiat. Isot.*, Elsevier BV, v. 156, n. 108953, p. 108953, fev. 2020.
- 53 EBERTH, J.; SIMPSON, J. From Ge(Li) detectors to gamma-ray tracking arrays—50 years of gamma spectroscopy with germanium detectors. *Prog. Part. Nucl. Phys.*, Elsevier BV, v. 60, n. 2, p. 283–337, abr. 2008.
- 54 FIŠERA, O.; ŠEBESTA, F. Determination of  $^{59}\text{Ni}$  in radioactive waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 286, n. 3, p. 713–717, ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0713-3>.
- 55 TEMBA, E. S. C. *SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO RADIOMÉTRICA DOS RADIONUCLÍDEOS  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  E  $^{94}\text{Nb}$  EM REJEITOS RADIOATIVOS DE BAIXA E MÉDIA ATIVIDADES PROVENIENTES DE CENTRAIS NUCLEARES DO TIPO PWR*. Tese (tipo) — Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear, Belo Horizonte, Maio 2016.
- 56 HOU, X.; ØSTERGAARD, L. F.; NIELSEN, S. P. Determination of  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{55}\text{Fe}$  in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier BV, v. 535, n. 1-2, p. 297–307, abr. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.12.022>.
- 57 EICHROM TECHNOLOGIES LLC. *Nickel-63/59 in water*. [S.l.], 2014. 6 p. Disponível em: [https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/niw01-13\\_ni-water.pdf](https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/niw01-13_ni-water.pdf). Acesso em: 16 junho. 2020.
- 58 JäGGI1, M.; RÜTHI, M.; EIKENBERG, J. Method for  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  determination by lsc in radioactive waste. *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, p. 31–39, 2008. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/citations?doi=10.1.1.658.3770>.
- 59 M., R. M. J.; J., E. Method for  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  determination by lsc in radioactive waste. *LSC2008 Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, p. 31–39, 2009.
- 60 TADDEI, M. H. T. *Determinação de fatores de escala para estimativa do inventário de radionuclídeos em rejeitos de média e baixa atividades do reator IEA-R1*. Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São paulo, SP, 2013.



- 61 SOUSA, A. et al. Radiochemical separation of nickel for  $^{59}\text{Ni}$  and  $^{63}\text{Ni}$  activity determination in nuclear waste samples. In: *Nuclear Power Plants*. InTech, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/36073>.
- 62 CORCHO-ALVARADO, J. A. et al. Validation of a radiochemical method for the determination of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  in water and steel samples from decommissioning activities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 326, n. 1, p. 455–463, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07297-0>.
- 63 Hou, X. Ostergaard F. L. Nielsen P. S. Determination of  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{55}\text{Fe}$  in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting. v. 535, n. 1-2, p. 297–307.
- 64 LEE, C. H. et al. Systematic radiochemical separation for the determination of  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{59}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  in low and intermediate radioactive waste samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 288, n. 2, p. 319–325, fev. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-011-0984-3>.
- 65 LESKINEN, A. et al. Determination of  $^{14}\text{C}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  and gamma emitters in activated RPV steel samples: a comparison between calculations and experimental analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 323, n. 1, p. 399–413, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06937-4>.
- 66 HAHN, J.-U. Method for the determination of nickel and its inorganic compounds [air monitoring methods, 2012]. In: \_\_\_\_\_. *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*. John Wiley Sons, Ltd, 2012. p. 173–183. ISBN 9783527600410. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600418.am744002e0013>.
- 67 CHAO, J.-H. et al. Optimization of alkali fusion process for determination of  $^{129}\text{I}$  in solidified radwastes by neutron activation. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, v. 176, p. 109762, out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109762>.
- 68 HSIEH, Y.-K. et al. An improved analytical method for iodine-129 determination in low-level radioactive waste. *Radiochimica Acta*, Walter de Gruyter GmbH, v. 102, n. 12, p. 1137–1142, nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ract-2013-2161>.
- 69 KIM, J. et al. Review of the development in determination of  $^{129}\text{I}$  amount and the isotope ratio of  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  using mass spectrometric measurements. *Microchemical Journal*, Elsevier BV, v. 169, p. 106476, out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106476>.
- 70 MURAMATSU, Y. et al. Analysis of  $^{129}\text{I}$  in the soils of fukushima prefecture: preliminary reconstruction of  $^{131}\text{I}$  deposition related to the accident at fukushima daiichi nuclear power plant (FDNPP). *Journal of Environmental Radioactivity*, Elsevier BV, v. 139, p. 344–350, jan. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.05.007>.

- 71 MATSUMURA, M. et al. Assessing the effect of laboratory environment on sample contamination for i-129 accelerator mass spectrometry. *Analytical Sciences*, Springer Science and Business Media LLC, v. 36, n. 5, p. 631–635, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2116/analsci.20sbn05>.
- 72 STAN-SION, C.; ENACHESCU, M.; PETRE, A. R. AMS analyses of i-129 from the fukushima daiichi nuclear accident in the pacific ocean waters of the coast la jolla – san diego, USA. *Environmental Science: Processes & Impacts*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 17, n. 5, p. 932–938, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5em00124b>.
- 73 SHAW, G. et al. Analysis of 129i and 127i in soils of the chernobyl exclusion zone, 29years after the deposition of 129i. *Science of The Total Environment*, Elsevier BV, v. 692, p. 966–974, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.319>.
- 74 OLIVEIRA, T. C. D. et al. I-129 DETERMINATION IN EVAPORATOR CONCENTRATE USING OXIDATIVE EXTRACTION AND CHROMATOGRAPHIC RESIN. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, Sociedade Brasileira de Protecao Radiologica - SBPR, v. 9, n. 1A, abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.15392/bjrs.v9i1a.1248>.
- 75 LEVITSKAIA, T. G. et al. Analysis of technetium ion exchange resin from the 200 west pump-and-treat facility. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/1569474>.
- 76 JERŠE, A. et al. Determination of iodine in plants by ICP-MS after alkaline microwave extraction. *Microchemical Journal*, Elsevier BV, v. 137, p. 355–362, mar. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.10.007>.
- 77 WANG, J.; ZHUANG, S. Cesium separation from radioactive waste by extraction and adsorption based on crown ethers and calixarenes. *Nucl. Eng. Technol.*, Elsevier BV, v. 52, n. 2, p. 328–336, fev. 2020.
- 78 LENTO, J.; HARJULA, R. SEPARATION OF CESIUM FROM NUCLEAR WASTE SOLUTIONS WITH HEXACYANOFERRATE(II)<sub>S</sub> AND AMMONIUM PHOSPHOMOLYBDATE. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Informa UK Limited, v. 5, n. 2, p. 343–352, abr. 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07366298708918571>.
- 79 OLATUNJI, M. A. et al. Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions- a brief review. *RSC Adv.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 5, n. 88, p. 71658–71683, 2015.
- 80 DOZOL, J. F.; DOZOL, M.; MACIAS, R. M. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 38, n. 1/4, p. 1–22, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/a:1008145814521>.
- 81 GAO, L. et al. Research trends on separation and extraction of rare alkali metal from salt lake brine: Rubidium and cesium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Informa UK Limited, v. 38, n. 7, p. 753–776, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1802820>.



- 82 JAGASIA, P. et al. Studies on the radiolytic stability of newly developed solvent systems containing four calix-crown-6 ligands for radio-caesium recovery. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 302, n. 3, p. 1087–1093, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3316-6>.
- 83 DEAN, J. Lange's handbook of chemistry. *Materials and Manufacturing Processes*, Taylor Francis, v. 5, n. 4, p. 687–688, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10426919008953291>.
- 84 WANG, J.; ZHUANG, S. Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Springer Science and Business Media LLC, v. 18, n. 2, p. 231–269, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09499-9>.
- 85 KORKISCH, J.; ORLANDINI, K. A. Selective cation exchange separation of carrier-free cesium-137 and sodium-22. *Analytical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 40, n. 7, p. 1127–1130, jun. 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60263a010>.
- 86 RUSSELL, B.; CROUDACE, I. W.; WARWICK, P. E. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier BV, v. 890, p. 7–20, ago. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.037>.
- 87 WILKINSON, P. *The determination of environmental levels of uranium and thorium series isotopes and  $^{137}\text{Cs}$  in aquatic and terrestrial samples*. Canada, 1985.
- 88 ZHENG, J. et al. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  atomic ratio in environmental samples by combining ammonium molybdophosphate (AMP)-selective cs adsorption and ion-exchange chromatographic separation to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 86, n. 14, p. 7103–7110, jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac501712m>.
- 89 CHAO, J.-H.; TSENG, C.-L. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  by neutron activation analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Elsevier BV, v. 372, n. 1-2, p. 275–279, mar. 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(95\)01296-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(95)01296-6).
- 90 BU, W. et al. Ultra-trace determination of the  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio by thermal ionization mass spectrometry with application to fukushima marine sediment samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 34, n. 2, p. 301–309, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ja00380g>.
- 91 DUYSEMBAEV, S. et al. Determination of Cs-137 concentration in some environmental samples around the semipalatinsk nuclear test site in the republic of kazakhstan. *Annual Research & Review in Biology*, Sciencedomain International, v. 15, n. 4, p. 1–8, jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.9734/arrb/2017/35239>.
- 92 MORENO, J. M. B.; BETTI, M.; NICOLAOU, G. Determination of caesium and its isotopic composition in nuclear samples using isotope dilution-ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,

- Royal Society of Chemistry (RSC), v. 14, n. 5, p. 875–879, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/a806467i>.
- 93 YANG, G.; TAZOE, H.; YAMADA, M.  $^{135}\text{Cs}$  activity and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atom ratio in environmental samples before and after the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, abr. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep24119>.
- 94 MOLLAH, A. S.; BEGUM, A.; ULLAH, S. M. Determination of soil-to-plant transfer factors of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in the tropical environment of Bangladesh. *Radiation and Environmental Biophysics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 37, n. 2, p. 125–128, jul. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s004110050104>.
- 95 JAAG, S.; KÄPPELER, F.; KOEHLER, P. The stellar ( $n, \gamma$ ) cross section of the unstable  $^{135}\text{Cs}$ . *Nuclear Physics A*, Elsevier BV, v. 621, n. 1-2, p. 247–250, ago. 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0375-9474\(97\)00247-9](https://doi.org/10.1016/s0375-9474(97)00247-9).
- 96 KATOH, T. et al. Measurement of thermal neutron cross section and resonance integral of the reaction  $^{135}\text{Cs}(n, \gamma)^{136}\text{Cs}$ . *Journal of Nuclear Science and Technology*, Informa UK Limited, v. 34, n. 5, p. 431–438, maio 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/18811248.1997.9733688>.
- 97 LEHTO, J.; HOU, X. (Ed.). *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*. [S.l.]: WILEY-VCH, 2011.
- 98 CRISTALDI, M. et al.  $^{137}\text{Cs}$  determination and mutagenicity tests in wild mus musculus domesticus before and after the Chernobyl accident. *Environmental Pollution*, Elsevier BV, v. 64, n. 1, p. 1–9, 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(90\)90091-p](https://doi.org/10.1016/0269-7491(90)90091-p).
- 99 HAGEE, G.; KARCHES, G. J.; GOLDIN, A. S. Determination of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{140}\text{Ba}$  in fluid milk by gamma spectroscopy. *Talanta*, Elsevier BV, v. 5, n. 1, p. 36–43, jul. 1960. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(60\)80203-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(60)80203-2).
- 100 AZIMOV, A. et al. Gamma-spectrometric determination of natural radionuclides and  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in environmental samples. the improved scintillation technique. *Radiation Measurements*, Elsevier BV, v. 43, n. 1, p. 66–71, jan. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.006>.
- 101 RICCI, R. Performance of a beta scintillation spectrometer. spectra and conversion coefficients of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{207}\text{Bi}$ . *Physica*, Elsevier BV, v. 23, n. 6-10, p. 693–703, jan. 1957. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0031-8914\(57\)93954-x](https://doi.org/10.1016/s0031-8914(57)93954-x).
- 102 ISAKSSON, M.; ERLANDSSON, B. Experimental determination of the vertical and horizontal distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the ground. *Journal of Environmental Radioactivity*, Elsevier BV, v. 27, n. 2, p. 141–160, jan. 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0265-931x\(95\)00017-5](https://doi.org/10.1016/0265-931x(95)00017-5).
- 103 SOLECKI, J.; CHIBOWSKI, S. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 252, n. 1, p. 89–93, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/a:1015239805209>.

- 104 GÓMEZ, E. et al. Determination of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in calcareous soils: Geographical distribution on the island of Majorca. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, v. 48, n. 5, p. 699–704, maio 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00330-2).
- 105 RITCHIE, J. C.; MCHENRY, J. Determination of fallout  $^{137}\text{Cs}$  and naturally occurring gamma-ray emitters in sediments. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, v. 24, n. 10, p. 575–578, out. 1973. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0020-708x\(73\)90125-7](https://doi.org/10.1016/0020-708x(73)90125-7).
- 106 ZHANG, Z. et al. Atmospheric activity concentration of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  after the Fukushima Daiichi nuclear accident. *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society (ACS), v. 52, n. 17, p. 9917–9925, ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01697>.
- 107 RUSSELL, B. C. et al. Determination of precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in environmental samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 86, n. 17, p. 8719–8726, ago. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac501894a>.
- 108 AMR, M. A. et al. Ultra-trace determination of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  by triple quadrupole collision/reaction cell-ICP-MS/MS: Establishing a baseline for global fallout in Qatar soil and sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, Elsevier BV, v. 153, p. 73–87, mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.12.008>.
- 109 ZHU, L.; HOU, X.; QIAO, J. Determination of ultralow level  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in environmental samples by chemical separation and triple quadrupole ICP-MS. *Analytical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 92, n. 11, p. 7884–7892, maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01153>.
- 110 CAO, L. et al. Simultaneous determination of radiocesium ( $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) and plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS. *Talanta*, Elsevier BV, v. 159, p. 55–63, out. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.008>.
- 111 TAYLOR, V.; EVANS, R.; CORNETT, R. Preliminary evaluation of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  as a forensic tool for identifying source of radioactive contamination. *Journal of Environmental Radioactivity*, Elsevier BV, v. 99, n. 1, p. 109–118, jan. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.07.006>.
- 112 ZHU, L. et al. Determination of ultratrace level  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in small volume seawater by chemical separation and thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 92, n. 9, p. 6709–6718, abr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00688>.
- 113 SNOW, M. S. et al. Method for ultra-trace cesium isotope ratio measurements from environmental samples using thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, Elsevier BV, v. 381–382, p. 17–24, maio 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.03.006>.

- 114 YANG, G.; TAZOE, H.; YAMADA, M. Rapid determination of  $^{135}\text{Cs}$  and precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratio in environmental samples by single-column chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier BV, v. 908, p. 177–184, fev. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.041>.
- 115 ZHU, L.; HOU, X.; QIAO, J. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  concentration and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in waste samples from nuclear decommissioning by chemical separation and ICP-MS/MS. *Talanta*, Elsevier BV, v. 221, p. 121637, jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121637>.
- 116 RUSSELL, B. C. et al. Determination of precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Ratio in Environmental Samples Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, journal = Analytical Chemistry. American Chemical Society (ACS), v. 86, n. 17, p. 8719–8726, ago. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac501894a>.
- 117 PIBIDA, L. et al. Evaluation of resonance ionization mass spectrometry for the determination of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotope ratios in low-level samples. *Radiochimica Acta*, Walter de Gruyter GmbH, v. 89, n. 3, p. 161–168, mar. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.3.161>.
- 118 BU, W. et al. Mass spectrometry for the determination of fission products  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ : A review of methodology and applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier BV, v. 119, p. 65–75, maio 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.008>.
- 119 TAKAGAI, Y. et al. Sequential inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometric quantification of radioactive strontium-90 incorporating cascade separation steps for radioactive contamination rapid survey. *Anal. Methods*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 6, n. 2, p. 355–362, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ay41067f>.
- 120 WENDT, K.; TRAUTMANN, N.; BUSHAW, B. A. Resonant laser ionization mass spectrometry: An alternative to AMS? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier BV, v. 172, n. 1-4, p. 162–169, out. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00127-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00127-0).
- 121 BUSHAW, B.; CANNON, B. Diode laser based resonance ionization mass spectrometric measurement of strontium-90. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier BV, v. 52, n. 12, p. 1839–1854, out. 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(97\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(97)00066-9).
- 122 ARSLAN, F. et al.  $^{14}\text{C}$  and  $^{90}\text{Sr}$  measurements at the erlangen AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier BV, v. 92, n. 1-4, p. 39–42, jun. 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95971-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95971-4).
- 123 TUMEY, S. J. et al. Accelerator mass spectrometry of strontium-90 for homeland security, environmental monitoring and human health. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials*

- and *Atoms*, Elsevier BV, v. 266, n. 10, p. 2242–2245, maio 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.088>.
- 124 BAUDAT, E. et al. Optimization of sr-90 precipitation in nitric acid using design of experiments for radioactive waste characterization method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 328, n. 2, p. 637–650, maio 2021.
- 125 KAVASI, N. et al. Accurate and precise determination of 90sr at femtogram level in IAEA proficiency test using thermal ionization mass spectrometry. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 1, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52890-3>.
- 126 TODOROVIĆ, N. et al. 90 sr determination in water samples using čerenkov radiation. *Journal of Environmental Radioactivity*, Elsevier BV, v. 169-170, p. 197–202, abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.021>.
- 127 KOLACIŃSKA, K. et al. Automation of sample processing for ICP-MS determination of 90 sr radionuclide at ppq level for nuclear technology and environmental purposes. *Talanta*, Elsevier BV, v. 169, p. 216–226, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.051>.
- 128 JIA, G. et al. Sensitive and accurate methods for determination of low activity level of 90sr and 137cs in grass/vegetable samples. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, v. 169, p. 109547, mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109547>.
- 129 GOUTELARD, F. et al. Improvement in measurements at very low levels in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, v. 53, n. 1-2, p. 145–151, jul. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(00\)00126-3](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(00)00126-3).
- 130 HABIBI, A. et al. Rapid determination of actinides and 90sr in river water. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier BV, v. 883, p. 109–116, jul. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.04.025>.
- 131 MULLER, R. C. S.; DANTAS, K. das G. F. (Ed.). *Química analítica experimental*. UFFA, 2010. Disponível em: [https://aedmoodle.ufpa.br/pluginfile.php/396978/mod\\_resource/content/1/Quimica%20Analtica%20Experimental.pdf](https://aedmoodle.ufpa.br/pluginfile.php/396978/mod_resource/content/1/Quimica%20Analtica%20Experimental.pdf).
- 132 CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. application to radiochemistry. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 40, n. 3, p. 586–593, 1968.
- 133 ZAHN, G. S.; GENEZINI, F. A.; MORALLES, M. *Evaluation of Peak-Fitting Software for Gamma Spectrum Analysis*. arXiv, 2015. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1511.04362>.
- 134 BRONSON, F. L. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 255, n. 1, p. 137–141, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/a:1022248318741>.

- 135 GRAMLICH, A. et al. Dimethylglyoxime (DMG) staining for semi-quantitative mapping of ni in plant tissue. *Environmental and Experimental Botany*, Elsevier BV, v. 71, n. 2, p. 232–240, jun. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2010.12.008>.
- 136 JUNNILA, P. et al. Optimization of the gravimetric determination method of nickel as dimethylglyoximate for nickel raw materials. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 365, n. 4, p. 325–331, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s002160051495>.
- 137 DULANSKÁ, S. et al. Determination of  $^{107}\text{Pd}$  in radwaste using ni  $\text{\textcircled{R}}$ resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 310, n. 2, p. 645–650, abr. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4827-0>.



## 7 Apêndice A

### 7.1 Metodologias

#### 7.1.1 Ni

- Transferir amostrar para um béquer;
- Adicionar 5 mL de HCl;
- Adicionar 1 mg de padrão de Ni estável;
- Secar a solução;
- Dissolver o sólido em 5 mL de HCl 1 mol/L;
- Adicionar algumas gotas de fenolftaleína;
- Adicionar 3 mL de uma solução básica de citrato de potássio (idealmente citrato de amônio);
- Ajustar o pH entre 8 e 9 com hidróxido de amônio gota a gota;
- Posicionar uma coluna cromatográfica ni resin da Eichrom technologies em uma câmara de vácuo e drenar seu líquido ajustando sua vazão para 6 gotas por minuto;
- Condicionar a coluna com 20 mL de solução básica de citrato de potássio 0,2 mol/L (idealmente citrato de amônio);
- Percolar a amostra pela coluna, lavando o béquer o quanto for necessário para garantir a total transferência da mesma;
- Lavar a coluna com 20 mL e solução básica de citrato de potássio 0,2 mol/L (idealmente citrato de amônio);
- Eluir o Ni com 15 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L em um novo béquer;
- Aquecer a amostra até 70-80 °C;
- Adicionar 1 mL de solução alcoólica com 1% de DMG;
- Adicionar  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 mol/L gota a gota até a precipitação do complexo  $\text{Ni}[\text{DMG}]_2$ ;
- Preparar sistema de filtração a vácuo com suporte de porcelana e tubo de vidro (o importante é que o precipitado fique distribuído sob o filtro de maneira homogênea)

- Filtrar o precipitado em PRE-FILTRO AP20 0.8-8 micrômetros (qualquer filtro que retenha o precipitado serve);
- Secar o filtro com precipitado e embrulhá-lo em filme de PVC;
- Colocar o filtro o mais próximo possível de um detector de germânio hiperpuro, mantendo a quantidade de absorventes de radiação no mínimo, neste caso os únicos absorventes eram a janela do detector e o filme de PVC. Face do filtro com o precipitado voltada para o detector;
- Contar a amostra por duas horas (o tempo necessário pode variar);
- Lavar o filtro e o filme de PVC com  $\text{HNO}_3$  concentrado em um béquer;
- Transferir a solução para um frasco de cintilação e avolumar para 5 mL;
- Retirar uma alíquota para cálculo de rendimento;
- Preencher o frasco de cintilação com 15 mL de última gold AB;
- Contar em detector de cintilação líquida por 1 hora.

## 7.2 I

- Transferir uma amostra para um béquer;
- Secar a amostra;
- Retomar em 20 mL de  $\text{NaOH}$  3 mol/L;
- Adicionar 0,16 g de  $\text{KIO}_3$ ;
- Adicionar 0,62 g de cloridrato de hidroxilamina;
- Ajustar o pH entre 1 e 2 com  $\text{HCl}$ ;
- Adicionar 0,5 mL de solução de  $\text{PdCl}_2$  10 g/L
- Preparar sistema de filtração a vácuo com suporte de porcelana e tubo de vidro (o importante é que o precipitado fique distribuído sob o filtro de maneira homogênea)
- Filtrar o precipitado em PRE-FILTRO AP20 0.8-8 micrômetros previamente seco e pesado (qualquer filtro que retenha o precipitado serve);
- Lavar o precipitando com 50 mL de água;



- Secar e pesar o filtro com precipitado para cálculo do rendimento por gravimetria;
- Embrulhar o filtro em filme de PVC;
- Colocar o filtro o mais próximo possível de um detector de germânio hiperpuro, mantendo a quantidade de absorventes de radiação no mínimo, neste caso os únicos absorventes eram a janela do detector e o filme de PVC. Face do filtro com o precipitado voltada para o detector;
- Contar por 24 horas.

### 7.3 Cs

- Transferir a amostra para um béquer;
- Medir a atividade de  $^{137}\text{Cs}$ ;
- Transferir a amostra para um tubo falcon;
- ajustar o meio para nítrico 1,5 mol/L;
- Adicionar 1 mL de molibdato de amônio 0,1 mol/L e 0,5 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 mol/L;
- Aguardar a precipitação ocorrer por 24 horas;
- Centrifugar o tubo por 30 minutos a 3500 rpm;
- Remover o sobrenadante imediatamente após a centrifugação;
- Dissolver o precipitado em 5 mL de NaOH 0,75 mol/L;
- Prepara uma coluna cromatográfica com 1 g de resina Dowex 50W-X12;
- Condicionar a coluna com 20 mL de NaOH 0,75 mol/L;
- Percolar a amostra pela coluna, lavando o tubo falcon 3 vezes com 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1,5 mol/L;
- Lavar a coluna com 20 mL de água MilliQ;
- Eluir o Cs em um béquer vazio usando 60 mL de HCl 0,75 mol/L e 30 mL de HCl 3 mol/L;
- Secar a solução;

- Transferir o sólido para capsulas adequadas para irradiação pesando o mesmo;
- Prepara um padrão de Cs estável em uma capsula igual a utilizada no item acima;
- Irradiar ambas as capsulas por 8 horas a um fluxo de  $1-5 \times 10^{13}$  nêutrons;
- Medir ambas as capsulas para determinação da atividade de  $^{135}\text{Cs}$  e  $^{137}\text{Cs}$ .

## 7.4 Sr

- Transferir a amostra para um béquer;
- Adicionar 10 mg de Sr estável;
- Secar a amostra;
- Dissolver o sólido em  $\text{HNO}_3$  0,1 mol/L;
- Adicionar 0,3 g de ácido oxálico;
- Ajustar o pH entre 4 e 5 sob aquecimento (o mais quente possível sem ebulir a solução);
- Transferir a solução para um tubo falcon;
- Centrifugar por 20 minutos a 3000 rpm;
- Remover o sobrenadante e lavar o precipitado com 40 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  com pH 4;
- Repetir a centrifugação e a lavagem 2 vezes;
- Dissolver o precipitado com 10 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L;
- Prepara uma coluna cromatográfica Sr-spec da Eichrom technologies em uma câmara de vácuo com vazão de 4 gotas por minuto e drenar seu líquido;
- Condicionar a coluna com 10 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L;
- Percolar a amostra pela coluna;
- Lavar a coluna com 15 mL de  $\text{HNO}_3$  3 mol/L;
- Eluir o Sr com 20 mL de  $\text{HNO}_3$  0,05 mol/L em um béquer vazio;
- Adicionar 0,3 g de ácido oxálico e ajustar o pH entre 9 e 10 com hidróxido de amônio sob aquecimento;

- Filtrar o precipitado em filtro com poros de 3 micrômetros, previamente seco e pesado;
- Secar o filtro por 24 horas e pesar para cálculo de rendimento por gravimetria;
- Acomodar o filtro dentro de um frasco de cintilação;
- Adicionar 5 mL de  $\text{HNO}_3$  1 mol/L e 15mL do coquetel de cintilação ultima gold AB;
- Contar por uma hora em detector de cintilação em meio líquido.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---