



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

**Determinação de metodologia para análise de filtros utilizados em
descontaminação por ablação a laser.**

MATHEUS ASSIS DE SOUZA ALMEIDA

**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 de metodologia para análise de filtros utilizados em
descontaminação por ablação a laser.**

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

MATHEUS ASSIS DE SOUZA ALMEIDA

**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**

Fonte de Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

ASSIS DE SOUZA ALMEIDA, M. ***Determinação de metodologia para análise de filtros utilizados em descontaminação por ablação a laser.*** . 2023. 52 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Assis de Souza Almeida, Matheus
Determinação de metodologia para análise de filtros utilizados em descontaminação por ablação a laser. / Matheus Assis de Souza Almeida; orientador Paulo Sergio Cardoso da Silva. -- São Paulo, 2023.
52 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Rejeitos radioativos. 2. Análises em filtros. 3. Ablação a laser. 4. Extração química. 5. , Ativação Neutrônica. I. Cardoso da Silva, Paulo Sergio , orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Matheus Assis de Souza Almeida

Título: Determinação de metodologia para análise de filtros utilizados em descontaminação por ablação a laser.

Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Data: 12/12/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Andreza Portella Ribeiro

Instituição: UNINOVE

Julgamento: Aprovado

Prof. Dra. Suzimara Rovani

Instituição: POLI-USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.:

Instituição: _____

Julgamento: _____

Dedico este trabalho aos meus avós Messias Barbosa e Maria das Graças de Assis (in memoriam).

“Haja o que houver, venha o que vier irás prover de novo” (Aline Barros).

Agradecimentos

Durante essa jornada pude contar com o apoio emocional, espiritual e profissional de diversas pessoas. E por isso a elas dedico este pequeno agradecimento.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me proporcionar força, saúde e vigor durante a realização desse trabalho. Sem TEU apoio nada seria possível.

Agradeço a meus familiares.

Agradeço a minha mãe Márcia por tudo que fez por mim. Cada esforço seu está sendo recompensado neste momento. Palavras são poucas para agradecer toda a sua dedicação por mim.

Agradeço aos meus avós Messias Barbosa e Maria das Graças de Assis (In memoriam). Sem a presença de vocês neste processo tudo ficou mais difícil, mas juntei todas as minhas forças para honrar cada dedicação de vocês em me ajudar na realização de meus sonhos.

Agradeço aos meus amigos da Escola: Cristina, Sonia, Matheus Louzada, Maria Fernanda e Humberto pelo apoio de vocês. Agradeço a Diretora Neide por entender a importância do mestrado e me ajudar neste processo.

Agradeço aos amigos que fiz em São Paulo: Marcelo Filadelfo, Rodrigo Gonzalez, Wilson, Caroline Albuquerque, Ariosvaldo e Nivaldo.

Agradeço a Andressa, Karine, Patrícia e Shumylle que mesmo distantes pude contar com o apoio.

Agradeço a Thuany, é muito bom contar com o apoio de pessoas que partilham de nossa realidade.

Agradeço aos colegas do CERPQ. Aqui deixo minha imensa gratidão a minha amiga Rafaela Ayllón, é muito bom contar com o apoio de quem sabe as dificuldades de trabalhar e estudar.

Agradeço aos pesquisadores: Dr. Guilherme Zahn, Dr. Frederico Genezini, Dra. Mitiko Saiki e Dr. Renato Semler.

Agradeço ao Dr. Marcos Raele do CELAP pelo auxílio nas análises utilizando a sonda laser. Agradeço também ao Dr. Roberto Vicente (GRR) pelo fornecimento de parte dos filtros analisados.

Agradeço a banca julgadora pela disponibilidade em corrigir e avaliar meu trabalho.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento de meu trabalho por meio de bolsa de mestrado.

Por fim, agradeço meu orientador Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva: sou grato por sua dedicação e humanidade em orientar este trabalho.

Resumo

Os métodos usuais de caracterização de um inventário radioisotópico são o ataque químico e o esfregão, porém esses métodos acabam por gerar subprodutos desses rejeitos. A técnica de ablação por laser torna-se viável, na qual o material retirado da superfície contaminada fica retido em um filtro, possibilitando a caracterização química dos elementos presentes. Esse trabalho testou dois métodos de extração: em chapa aquecedora e em soxhlet para análise de filtros que podem ser utilizados no processo de ablação. Também foram realizados testes de ablação a laser em amostras de discos contaminados com ^{60}Co e ^{137}Cs , com o objetivo de estimar eficiência do processo. Os filtros testados na extração com chapa aquecedora apresentaram rendimento de recuperação superior a 80%. Em meio ácido quente, apenas um deles não se dissolveu. Para a determinação de ^{238}U e ^{232}Th foram realizados procedimentos de ativação neutrônica, utilizando-se os métodos de irradiação curta com nêutrons epitérmicos e irradiação longa, ambas pelo método comparativo. Nestes testes foram obtidos rendimentos químicos satisfatórios, porém com reprodutibilidade menor quando comparados aos testes de extração de ^{60}Co e ^{137}Cs .

Palavras-chave: Rejeito radioativo, Caracterização química, Extração química, Análises em filtros, Ativação Neutrônica

Abstract

The usual methods for characterizing a radioisotopic inventory are chemical attack and smearing, however these methods end up generating by-products of these wastes. The laser ablation technique becomes viable, in which the material removed from the contaminated surface is retained in a filter, enabling the chemical characterization of the elements present. This work tested two extraction methods: on a hot plate and on a soxhlet to analyze filters that can be used in the ablation process. Laser ablation tests were also carried out on samples of discs contaminated with ^{60}Co and ^{137}Cs , with the aim of estimating process efficiency. The filters tested in hot plate extraction showed a recovery yield greater than 80%. In a hot acid medium, only one of them did not dissolve. To determine ^{238}U and ^{232}Th , neutron activation procedures were carried out, using the methods of short irradiation with epithermal neutrons and long irradiation, both using the comparative method. In these tests, satisfactory chemical yields were obtained, but with lower reproducibility when compared to the ^{60}Co and ^{137}Cs extraction tests.

Keywords: Radioactive waste, Chemical characterization, Chemical extraction, Filter analysis, Neutron activation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	Radiação e Radioatividade	5
1.1.1	Atividade de uma amostra	6
1.1.2	Decaimento radioativo e Meia-Vida	7
1.2	A utilização da radiação no cotidiano: benefícios e riscos.	8
1.3	Rejeitos e resíduos radioativos	9
1.3.1	Classificação dos Rejeitos Radioativos	10
1.3.2	Gerência de Rejeitos Radioativos.....	10
1.4	Espectrometria gama	14
1.5	Análise por Ativação Neutrônica (INAA)	15
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivo específico.....	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Radionuclídeos utilizados nos procedimentos experimentais	20
3.2	Filtros utilizados para os testes de extração química.....	21
3.3	Preparação da amostra de filtro para os testes de extração	22
3.4	Procedimentos de Extração de ^{137}Cs e ^{60}Co	23
3.4.1	Procedimento de extração em Soxhlet	24
3.4.2	Teste de extração em chapa aquecedora.....	25
3.5	Análise radioquímica em diferentes filtros utilizando o método de extração chapa aquecedora	26
3.6	Contagem por Espectrometria Gama.....	27
3.7	Preparação das amostras de filtro para a determinação do rendimento químico de ^{238}U e ^{232}Th	28
3.8	Análise de rendimento químico em filtros contendo ^{238}U e ^{233}Th com auxílio da técnica de análise por ativação neurônica (INAA).....	31
3.8.1	Irradiações de curta duração	31
3.8.2	Irradiação de longa duração	32
3.9	Teste ablação com laser	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	Resultados dos Testes de Extração de ^{60}Co e ^{137}Cs em Amostras de Filtro ..	36

4.2 Testes para verificação de rendimento químico de extração nos diferentes tipos de filtro.....	39
4.3 Resultados dos Testes de ablação a laser nas amostras de ^{60}Co e ^{137}Cs	41
4.4 Rendimento químico de recuperação de U e Th	43
5 Conclusão	45
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A radiação foi observada pela primeira vez em 1885 na forma de raios X pelo físico Röntgen (CAMERON,1978). Esse marco inicia a ampla utilização dos conhecimentos nucleares, o que atualmente é chamado de Tecnologia nuclear.

Essa área apresenta grande evolução, compreendendo um campo de aplicação bastante abrangente. Aplicações que beneficiam toda a sociedade e que vão desde a geração de energia elétrica, diagnóstico e tratamento de doenças, controle de qualidade no setor industrial até avanços na área científica e agrícola (TAKAHASHI et al.,2021) (CARDOSO,2008).

1.1 Radiação e Radioatividade.

A radiação pode ser definida como uma forma de energia em trânsito. Sendo emitida por uma fonte, e se propaga em qualquer meio, de um ponto ao outro, sob a forma de uma partícula com ou sem carga elétrica ou ainda sob a forma de uma onda eletromagnética. Podendo ser definida de duas formas: ionizante ou não ionizante, essas definições dependem da quantidade de energia (OKUNO, 2013).

Radiações não ionizantes, são aquelas que possuem baixa energia e por isso não provocam ionizações em seu caminho. Esse tipo de radiação está bastante presente no cotidiano do ser humano. Um exemplo clássico são as ondas eletromagnéticas como a luz e ondas rádio. Sem a radiação não ionizante seria impossível executar tarefas diárias, como assistir TV, utilizar o celular e até mesmo o micro-ondas (ICNIRP, 2017).

A radiação ionizante é a radiação transmitida por partículas de alta energia ou ondas eletromagnéticas que possuem energia suficiente para remover elétrons de valência de um átomo, e por consequência, produzir ionização (PINO e GIOVEDI, 2013).

As radiações ionizantes são emitidas em grupos de partículas que são divididas conforme o poder de penetrabilidade: alfa, beta e gama (Figura 1).

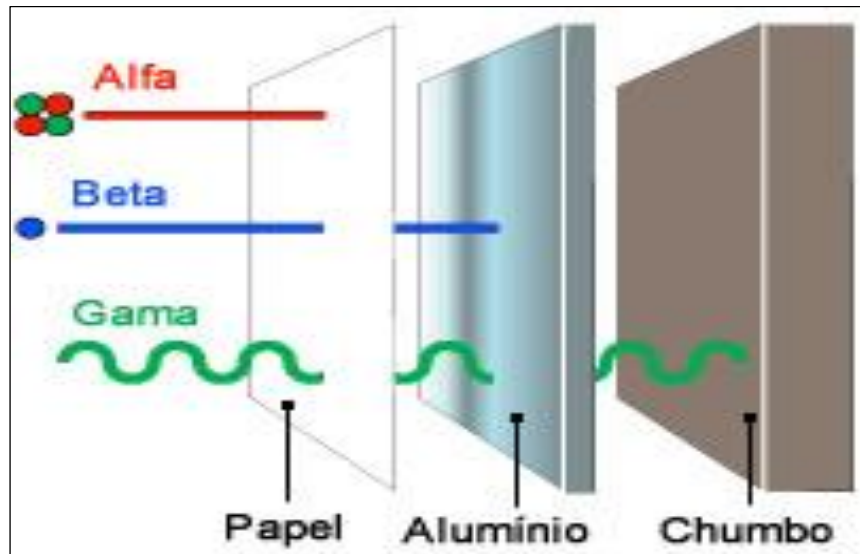


Figura 1: Esquema da capacidade de penetração das radiações alfa, beta e gama. Fonte: <<https://www.infoescola.com/fisica-nuclear/radiacao-gama/>>

1.1.1 Atividade de uma amostra

Os radioisótopos possuem configuração nuclear instável, assim estão sujeitos a emissão radioativa a fim de estabilizar o núcleo. As emissões de radiação são imprevisíveis, não sendo possível inferir o momento em que o núcleo irá emitir radiação (CARDOSO, 2001).

Entretanto, para uma grande quantidade de átomos existente em uma amostra de material radioativo, espera-se um certo número de emissões ou decaimentos a cada segundo. Sendo assim, pode-se definir Atividade como a taxa de desintegração do núcleo de um átomo a cada segundo (CARDOSO, 2001).

A unidade de medida do cálculo da atividade é dada em Becquerel. Onde:

Bq (Becquerel) = uma desintegração por segundo.

Ci (Curie) = $3,7 \times 10^{-7}$ Bq.

1.1.2 Decaimento radioativo e Meia-Vida

Todo elemento radioativo, seja artificial ou natural, decai a uma velocidade que lhe é característica. Para acompanhar a duração de um elemento radioativo foi estabelecida uma forma de comparação, chamada de Meia-Vida (CARDOSO, 2000)

Dessa forma, meia-vida é o tempo necessário para que a atividade de um isótopo radioativo seja reduzida à metade da atividade inicial (OKUNO, 2016).

1. 2 A utilização da radiação no cotidiano: benefícios e riscos.

No Brasil, as instalações radiativas foram divididas em 3 grandes áreas: Indústria, Medicina e Pesquisa. Das categorias de instalações radiativas ilustradas acima, atualmente existem 3499 instalações ativas no país – dentre elas, 122 ainda se encontram em construção. A base total de instalações radiativas nacionais, que em algum momento se submeteram a um processo de licenciamento na Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), é de 6148 instalações (CNEN,2014).

Na medicina, os radioisótopos são utilizados principalmente na obtenção de diagnósticos. De acordo com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), aproximadamente 2 milhões de exames com radioisótopos são feitos no Brasil (CNEN,2014).

Outra aplicação na Medicina é o tratamento de doenças, especialmente o câncer. A radioterapia consiste na destruição das células do tumor cancerígeno pelo uso de fontes de radiação.

Na indústria, a radiação é utilizada para esterilização de materiais médicos e odontológicos.

Na agricultura, a radioatividade permite o estudo do metabolismo das plantas e a produção de insetos estéreis, o que possibilita o desenvolvimento de técnicas de eliminação de pragas sem o uso de inseticidas. Além disso, existe a irradiação de alimentos que possibilita a maior durabilidade, e diminui o risco de contaminação por bactérias (CARSOSO, 2000).

1.3 Rejeitos e resíduos radioativos

Sabe-se que todas as atividades humanas podem interferir no meio ambiente, o que não seria diferente no setor nuclear. Diversos materiais tóxicos utilizados nessas aplicações podem ser prejudiciais à saúde quando não imobilizados ou descartados da maneira correta. Atualmente, um dos grandes desafios neste setor, são os rejeitos radioativos provenientes de instalações radioativas ou nucleares.

Os rejeitos radioativos são originários de vários processos, como fontes de radioterapia exauridas; materiais contaminados e atividades com fontes radioativas abertas; materiais radioativos utilizados para pesquisa e não reutilizáveis, materiais contaminados na operação de centrais nucleares, como os filtros que mantêm a água do reator purificada para seu uso normal; para-raios radioativos fora de uso; materiais produzidos na indústria de combustíveis nucleares, desde a mineração à produção do elemento combustível (DELLAMANO, 1999).

A CNEN apresenta algumas condições para um material ser considerado rejeito radioativo. Com isso, define-se como rejeito radioativo qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção, estabelecidos pelo órgão regulador, para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista (CNEN, 2020).

Diferente dos rejeitos radioativos, os resíduos radiativos são classificados como qualquer substância remanescente, gerada em instalações nucleares ou radiativas, que contenha radionuclídeos e para a qual a reutilização é possível, em conformidade com os requisitos de proteção radiológica estabelecidos pelo órgão regulador (CNEN, 2014). Dessa forma, o que diferencia rejeito radioativo e resíduo radioativo é a possibilidade de reutilização.

O termo “limites de isenção” de rejeito citado na norma da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEM, 2014) pode ser entendido como níveis tão baixos de radiação, que apresentam riscos não relevantes ao homem. Sendo assim é necessário que esses rejeitos sejam avaliados quanto aos níveis de contaminação superficial e caracterizados de acordo com suas classificações físico-química, tipo de radiação emitida e concentração. (IAEA, 2009).

Quando um rejeito radioativo não é tratado de forma adequada pode ocorrer contaminação que, ao interagir com algum organismo vivo, poderá ocasionar o que é chamado de efeitos biológicos da radiação: reações teciduais e efeitos estocásticos.

1.3.1 Classificação dos Rejeitos Radioativos

Os rejeitos radioativos são classificados com base em diversos critérios: requisitos de segurança para o seu manuseio, regulamentos e normas de transporte, caracterização físico-química, tipo de radiação emitida e podem ser caracterizados de acordo com a concentração de material radioativo presente. Para esta última classificação os rejeitos podem estar distribuídos segundo três categorias diferentes: nível alto, nível intermediário e nível baixo, (HIROMOTO et. Al, 1999).

1.3.2 Gerência de Rejeitos Radioativos

Durante as etapas do gerenciamento dos rejeitos radioativos, é necessário que sejam realizados a sua caracterização e classificação de acordo com os requisitos estabelecidos ou aprovados pelo órgão regulador (IAEA,2009).

De acordo com a International Atomic Energy Agency (IAEA), caracterizar os rejeitos significa determinar por meio de medições, amostragens e análises laboratoriais, ou cálculo, as suas propriedades físicas, químicas e radiológicas, que sejam importantes durante as etapas de sua gestão. Com uma caracterização adequada pode-se garantir uma gestão segura e com a qualidade exigida pela legislação (IAEA,2007).

Os critérios de segurança geralmente são formulados em termos de valores numéricos, sendo assim uma abordagem quantitativa para a classificação do rejeito torna-se necessária. Os critérios quantitativos para a classificação de um rejeito radioativo podem ser representados em termos de níveis de atividade, concentração, meia-vida dos radionuclídeos presentes nos rejeitos, calor gerado pelos rejeitos e/ou taxa de dose (IAEA, 2009).

Essa classificação varia entre países e até mesmo instituições. No Brasil, a classificação utilizada baseia-se na forma física, na concentração de atividade e nos tipos de emissores presentes (CENEN, 2014).

Os padrões de segurança da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) requerem que o conteúdo radioativo seja conhecido para que se possam classificar os rejeitos (IAEA, 2009b), para que se possa definir o tipo de tratamento (IAEA, 2003), o armazenamento (IAEA, 2006) e os critérios de aceitação na deposição (IAEA, 2011). Serve também para estabelecer os planos de segurança durante o manuseio dos rejeitos (IAEA, 2008a) e durante as fases operacionais (IAEA, 2008b) e pós-encerramento dos repositórios (IAEA, 2012).

Esses procedimentos podem ser realizados de várias formas: ataque químico, ataque abrasivo, transferência e outros, contudo esses procedimentos necessitam de insumos que acabam gerando subprodutos contaminados com material radioativo (RAELE, 2015).

O Centro de Lasers e Aplicações (CLA) e a Gerência de Rejeitos Radioativos (GRR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) há alguns anos estão empenhados em desenvolver uma tecnologia de ablação por laser (Figura 2) como instrumento para a amostragem quantitativa de substâncias radioativas depositadas na superfície de materiais, como primeiro passo no tratamento de materiais contaminados que podem ser descartados para reciclagem ou tratados como rejeito radioativo (POTIENS et al. 2014).

Na literatura já existem trabalhos publicados referentes à descontaminação via laser, mostrando que o método é bastante utilizado na atualidade. (POTIENS et al. 2014; ROSA, 2018; COSTA, 2022)

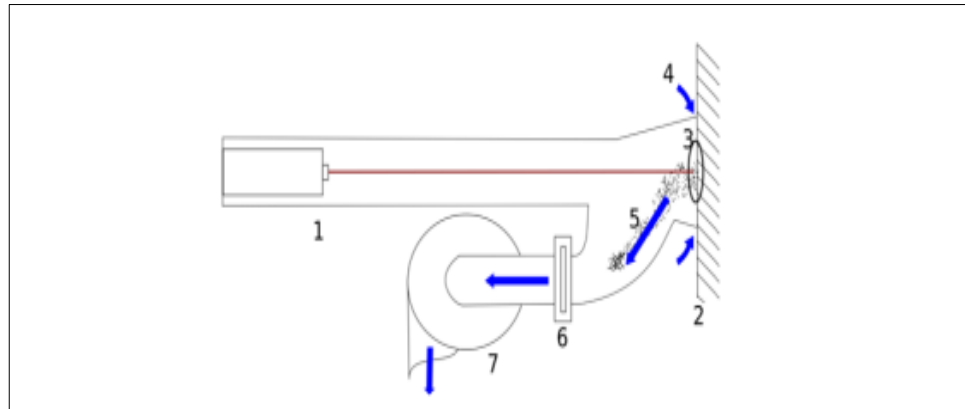


Figura 2 – Esquema da sonda de ablação a laser.

Fonte: Adaptado Rosa, (2018).

Na Figura 2 pode-se observar a configuração da montagem da sonda de ablação laser. Neste método um feixe de laser emitido (1) remove a camada superficial de material contaminado que está fixado na parede da sonda de ablação (2) (3)(4), que é ejetado e convertido em aerossol sólido (5). Em seguida, o aerossol é retido em um filtro HEPA (High Efficiency Particulate Arrestance) (6).

Para avaliar a eficiência da remoção de contaminantes de superfície pelo laser, é necessária uma análise radioquímica do filtro presente na sonda de ablação a laser para determinar o inventário de radioisótopos da amostra (IAEA, 2007).

Um dos métodos de análise de filtros é a dissolução, na qual o filtro é completamente dissolvido usando uma combinação de ácidos (KASTNER et al., 2010; GARCIA et al., 2019). No entanto, realizar a dissolução de filtros pode ser uma técnica trabalhosa, devido ao fato de geralmente serem quimicamente estáveis para uma variedade de ácidos. Assim, o método de dissolução às vezes pode se tornar inviável mesmo usando combinações de ácidos quentes (BADENHORST et al., 2010).

Outro método de análise de filtros é a calcinação, em que a amostra é totalmente queimada em um forno. ZAPATA et al. (2019) testaram o método em filtros, que foram colocados em um forno de baffle (forno defletor) a uma temperatura de 450°C, sendo as cinzas residuais completamente digeridas em ácidos (GARCIA et al., 2019). No entanto, a técnica de calcinação é limitada para alguns radionuclídeos devido à possibilidade de perda da amostra.

Devido às dificuldades que podem ser encontradas na dissolução ou calcinação de filtros, este trabalho propõe validar a metodologia de extração para análise radioquímica em diferentes filtros que poderão ser utilizados nos testes de descontaminação por ablação a laser.

Também será testado o processo de descontaminação por ablação a laser em discos de aço inox nos quais foram gotejadas soluções de elementos radioativos para simular uma superfície contaminada.

A análise dos filtros e dos discos será realizada por espectrometria gama e por análise por ativação neutrônica.

1.4 Espectrometria gama

A espectrometria gama é um método sensível de análise que pode oferecer as concentrações de atividade de vários radionuclídeos em uma mesma amostra, obtidas mediante a aquisição e análise de seus espectros de emissão, sendo amplamente utilizada na metrologia de radionuclídeos. Detectores de germânio hiper puros são os mais usados para a identificação e quantificação de radiações gama devido a sua alta resolução (ORTEC, 2023).

Em virtude de sua praticidade e confiabilidade dos resultados obtidos, permite a calibração de amostras de referência independentemente das possíveis contribuições de impurezas que possam existir, além de serem utilizadas diversas geometrias de medição.

No arranjo experimental, a amostra é colocada sobre um suporte que juntamente com o recipiente contendo a amostra formam a geometria de contagem. A aquisição e análise dos espectros é realizada mediante o uso de softwares comerciais, dependendo do detector. Para a calibração em eficiência são utilizadas fontes padrão com atividades, energias e probabilidade de emissão bem conhecidas (FRAGOSO, ET AL., 2014).

1.5 Análise por Ativação Neutrônica (INAA)

A ativação nuclear foi descoberta por Irene Joliot Curie e Frederic Joliot no ano de 1934 pelo bombardeamento de emissores alfa naturais em alumínio, boro e magnésio (HEVESY,1936).

A ativação neutrônica é uma técnica analítica que determina a composição química elementar e a determinação das frações mássicas em diferentes matrizes. Baseia-se na irradiação de uma amostra com nêutrons e subsequente medida da radioatividade induzida (ROBERT, R. ET.AL., 2011). Isto é, a irradiação com nêutrons converte núcleos estáveis em instáveis e estes por sua vez, emitem radiações características que podem ser utilizadas para a quantificação e identificação de elementos na matriz. Cerca de 70% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados na análise por ativação neutrônica (Figura 3).

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	¹ La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105													
Fr	Ra	² Ac	Rf	Db													
¹ Lanthanide		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
² Actinide series		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		No n-gamma radioactive isotopes															
		Radioactive isotopes can be produced. Limitation is short half-life or flux energy															
		Elements routinely determined by INAA															

Figura 3 – Série de elementos químicos que podem ser detectados pela Análise por Ativação Neutrônica.

Fonte: (EBY,2018).

A forma mais efetiva de irradiação é utilizando um reator nuclear (Figura 4), e a medida da radiação gama induzida é realizada por meio da espectrometria gama.

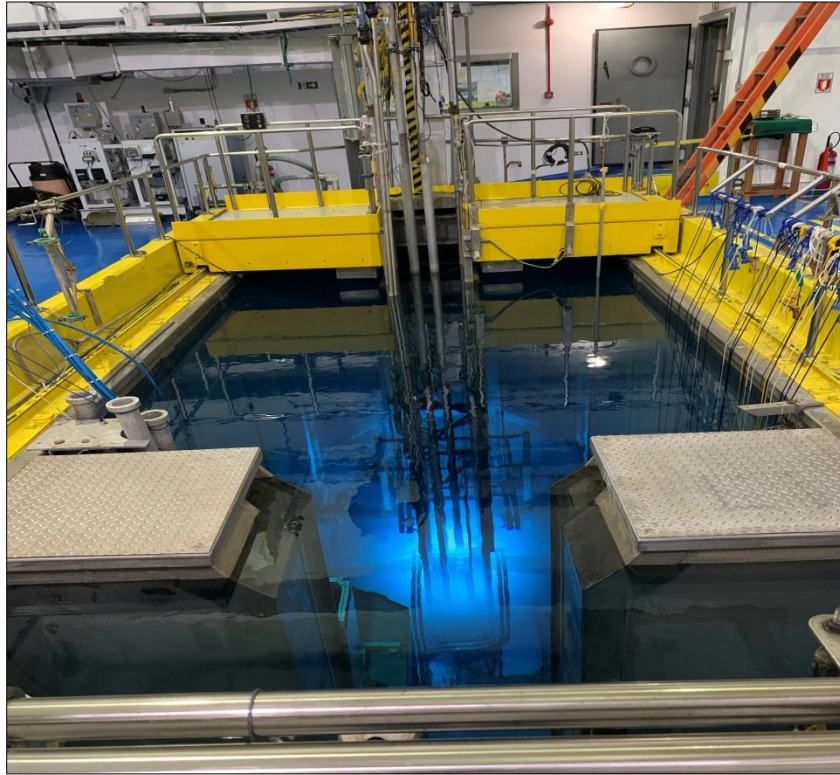


Figura 4 – Reator Nuclear de Pesquisas IAR1.

Fonte: Autor da Dissertação.

A sequência de eventos que ocorrem durante o tipo mais comum de reação nuclear usada para NAA, ou seja, a captura de nêutrons ou (n, γ) – lê-se reação n, gama), é ilustrada na Figura 5. Quando um nêutron interage com o núcleo alvo por meio de uma colisão não elástica, um núcleo composto se forma em um estado excitado. A energia de excitação do núcleo composto é devido à energia de ligação do nêutron com o núcleo.

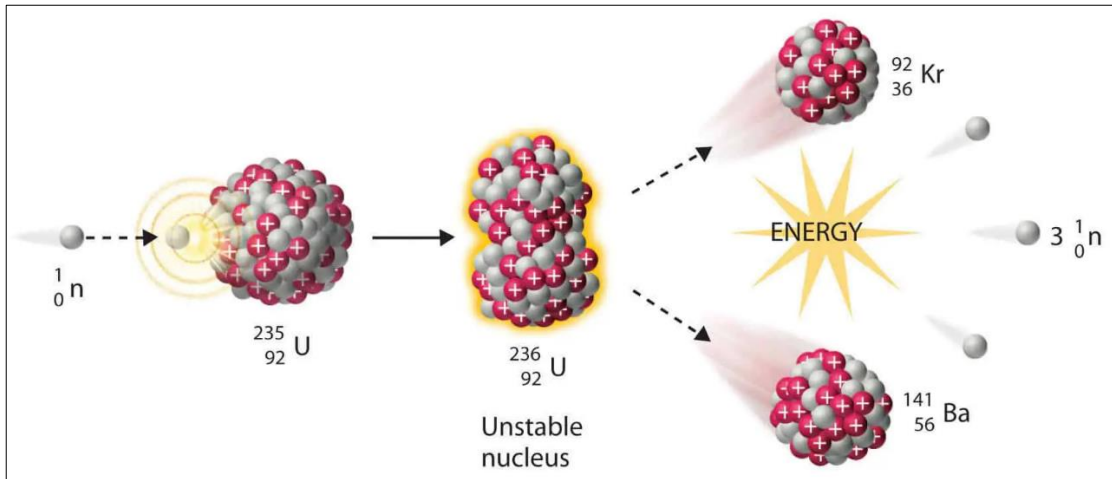


Figura 5 – Reação de fissão nuclear.

Fonte: Nuclear Power, 2018.

O núcleo composto irá desexcitar quase instantaneamente em uma configuração mais estável através de emissão de um ou mais raios gama característicos. Em muitos casos, esta nova configuração produz um núcleo radioativo que também desexcita (ou decai) pela emissão de um ou mais raios gama retardados característicos, mas a uma taxa muito mais lenta de acordo com a meia-vida única do núcleo radioativo. Dependendo da espécie radioativa particular, as meias-vidas podem variar de frações de segundo a vários anos.

A probabilidade de um nêutron incidir com um núcleo, varia em função da energia do nêutron incidente. A seção de choque (σ) é a medida da probabilidade para que a captura se realize. Ela depende de diferentes tipos de reações, elementos e distribuição de energia dos nêutrons bombardeados. Sendo assim, para cada núcleo atômico existe uma relação própria entre a energia do nêutron e o valor da seção de choque da captura.

Em reatores de pesquisa, três tipos de nêutrons podem ser produzidos, a saber:

- Nêutrons rápidos ou de fissão: São liberados na fissão do ^{235}U e o intervalo de sua distribuição de energia é de 100 KeV a 25 MeV. A água (moderador do reator) tem como função desacelerar esses nêutrons para aumentar a probabilidade da geração em cadeia de fissão do ^{235}U .
- Nêutrons epitérmicos: São nêutrons no processo de desaceleração por interação com as moléculas de água do moderador, e apresentam energias entre 0,5 eV e 100KeV.
- Nêutrons térmicos: São nêutrons em equilíbrio térmico com os átomos do moderador. A distribuição de energia desses nêutrons é Maxwelliana e sua energia média é de 0,025 eV e a velocidade mais provável é de 2200 m.s⁻¹.

Na Figura 6 está apresentado o esquema de variação do fluxo de nêutrons de um reator nuclear em função da energia.

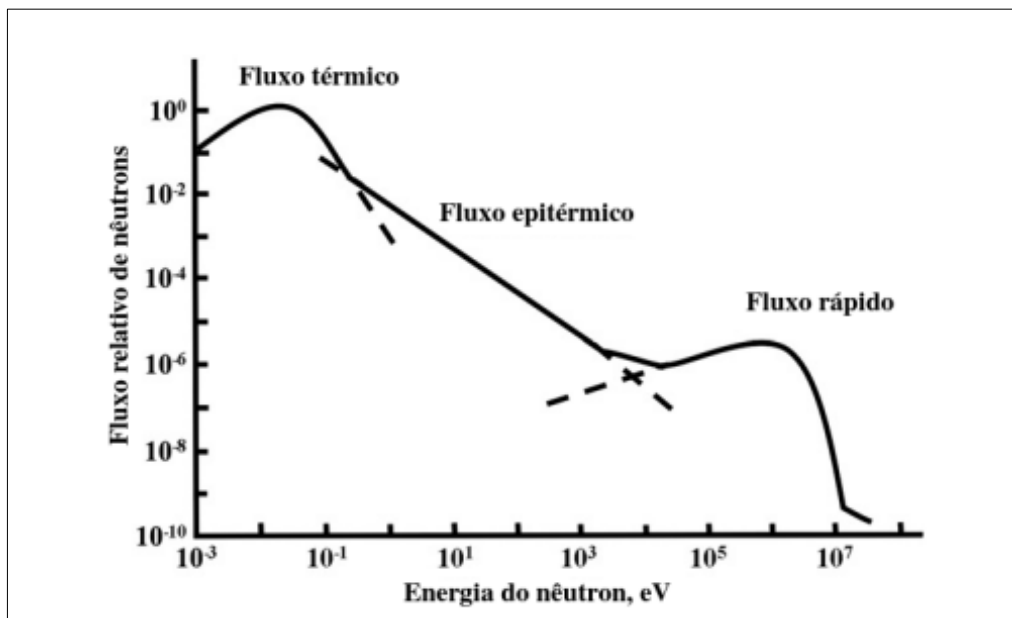


Figura 6 – Representação esquemática do espectro da taxa de fluência de nêutrons em um reator nuclear.

Fonte: Greenberg et. Al. (2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é estabelecer uma metodologia de extração para análise de filtros que podem ser utilizados no processo de ablação com laser para descontaminação de superfícies.

2.2 Objetivo específico

- Propor um método de extração química em filtros utilizados no equipamento de ablação a laser para descontaminação;
- Determinar o rendimento químico do processo de extração por meio de medição gama em amostras de filtros contendo ^{137}Cs e ^{60}Co ;
- Determinar o rendimento químico do processo de extração por meio de medição gama em isótopos ^{238}U e ^{232}Th determinados a partir da análise de ativação neutrônica;
- Verificar o rendimento de recuperação em amostras de disco e filtros usados no processo de descontaminação por ablação a laser.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Radionuclídeos utilizados nos procedimentos experimentais

Nesta seção, serão apresentadas as técnicas em detalhes para os procedimentos utilizados nos testes de extração e descontaminação realizados com as soluções padrão de ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{238}U e ^{232}Th . Esses radionuclídeos são comumente encontrados em instalações radioativas e nucleares. Os reagentes químicos utilizados neste trabalho apresentam grau analítico.

Os padrões de ^{60}Co , ^{137}Cs , estão diluídos em meio nítrico e foram adquiridos do Instituto de Radioproteção e dosimetria e possuem respectivamente às seguintes concentrações de atividade: 789,75 Bq/g, 816,64 Bq/g.

Os padrões de ^{238}U e ^{232}Th foram adquiridos dos fabricantes SPEX CERT e THY, respectivamente. Ambos estão diluídos em ácido nítrico 2% e possuem concentração total de 1000 $\mu\text{g/mL}$.

A verificação dos micropipetadores foi realizada através de dez repetições da medição de 20 μL , obtendo-se um desvio padrão de 0,00093.

3.2 Filtros utilizados para os testes de extração química.

Durante a execução do trabalho foram testados cinco filtros de diferentes fabricantes para os testes de extração. Na tabela 1 são mostradas as especificações dos filtros, observando que possuem diferentes características de porosidade, diâmetro e composição.

Tabela 1: Especificações dos filtros utilizados nos testes de extração química.

Filtro	Fabricante	Porosidade (μm)	Diâmetro (mm)	Composição
Tipo I	<i>GelmanSciences</i>	0,8	25	Membrana de Celulose
Tipo II	<i>Axiva</i>	1,6	47	Fibra de vidro
Tipo III	<i>Millipore</i>	0,8	47	Microfibra de vidro
Tipo IV	<i>Millipore</i>	0,22	47	Membrana de poliétersulfona
Tipo V	<i>Millipore</i>	3,0	47	Ésteres de celulose

Além dos filtros apresentados na Tabela 1, foram utilizados microfiltros da marca *Whatman* com poros de 1,2 μm , com mesmos diâmetros para a recuperação das soluções obtidas após o procedimento de extração, de modo que essas pudessem ser analisadas na mesma geometria de contagem dos filtros testados na extração.

3.3 Preparação da amostra de filtro para os testes de extração

Em um papel de filtro (Tipo V) foram pipetados 25 μL das soluções de ^{137}Cs e ^{60}Co . Esse filtro foi escolhido devido ao fato de ser um dos filtros utilizados na sonda de ablação a laser. A atividade para ^{137}Cs foi de 20,41 Bq/filtro e a do ^{60}Co foi de 19,74 Bq/filtro, que é considerada segura para manuseio e suficiente para a realização das medidas.

Em seguida, os papéis de filtros foram colocados próximos a uma lâmpada de infravermelho por 1 h para que todo o solvente da solução nele pipetada fosse evaporado e os filtros foram armazenados em recipientes plásticos (Figura 7). Posteriormente, esses filtros foram contados por espectrometria gama para a determinação da atividade inicial.



Figura 7 - Recipiente plástico utilizado para armazenar os filtros durante a contagem.

3.4 Procedimentos de Extração de ^{137}Cs e ^{60}Co

Foram testados dois diferentes modos de extração. Um utilizando Soxhlet e outro utilizando chapa aquecedora.

Os procedimentos foram realizados conforme o esquema mostrado na Figura 8.

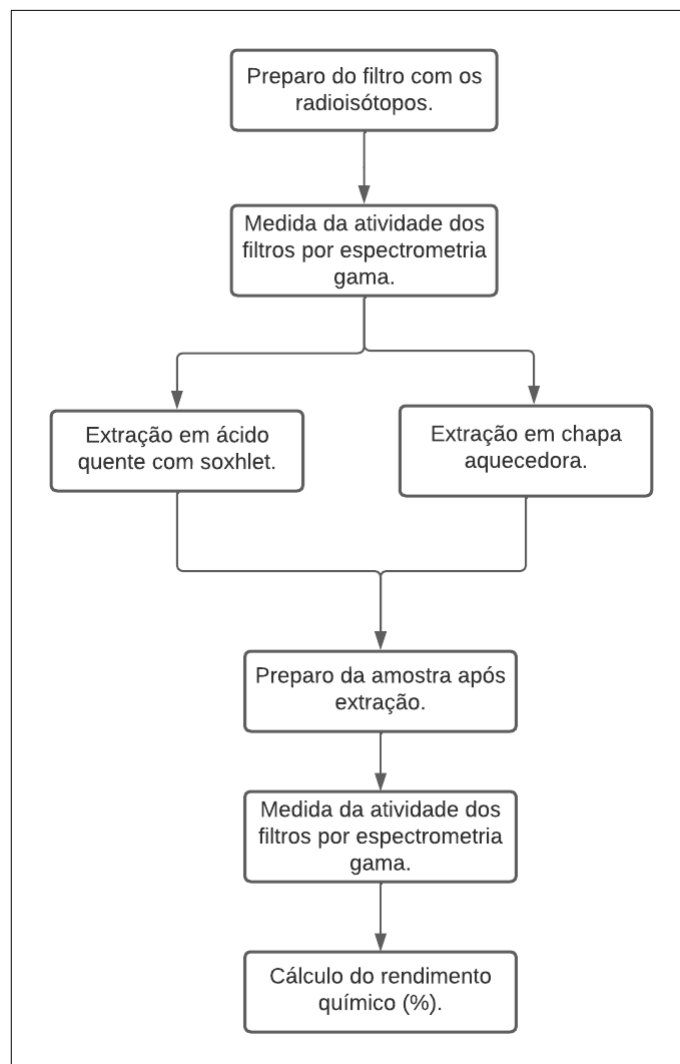


Figura 8 – Figura esquemática dos procedimentos de extração química.

Fonte: Autor da dissertação.

3.4.1 Procedimento de extração em Soxhlet

Para a extração em Soxhlet, foram testados dois tipos de cartuchos, um composto por celulose e outro composto de fibra de vidro. O filtro utilizado neste procedimento foi o do tipo IV (Tabela 1). Assim, após a preparação das amostras (filtros contendo os radionuclídeos ^{60}Co e ^{137}Cs), elas foram acondicionadas nos cartuchos de celulose ou fibra de vidro com o objetivo de promover a extração dos radionuclídeos presentes no filtro. Em seguida o cartucho contendo a amostra foi acoplado em um tubo sifão. Junto ao tubo, foi encaixado um condensador.

Neste procedimento utilizou-se 200 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} para realizar a extração. O líquido extrator foi adicionado em balão de fundo redondo e foi acoplado o tubo sifão conectado ao condensador. Assim, montou-se o equipamento soxhlet conforme mostrado na Figura 9.

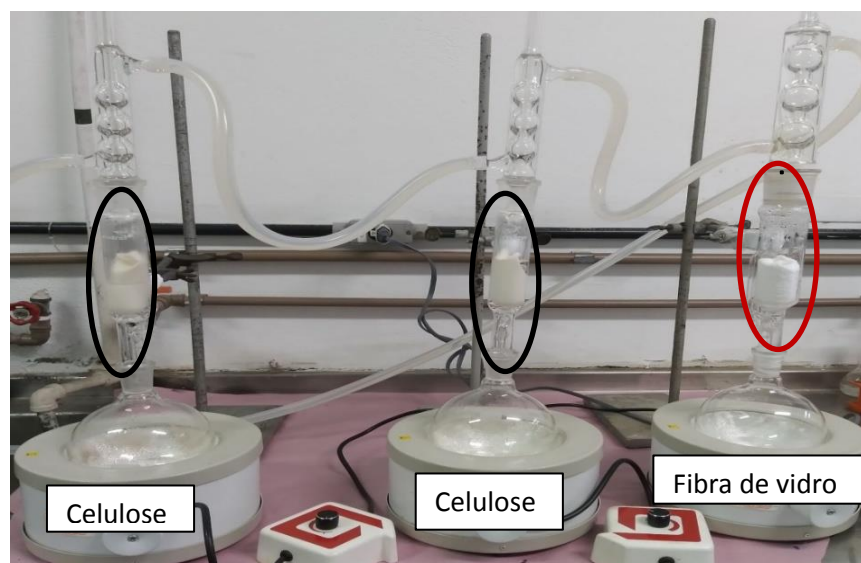


Figura 9 - Equipamento soxhlet montado, contendo as amostras para a extração.

Fonte: autor da dissertação

Durante o procedimento de extração, a manta de aquecimento foi ajustada a uma temperatura de aproximadamente 100 °C. A extração foi realizada em dois intervalos de tempo diferentes: 1 hora e 2 horas.

Terminado o procedimento de extração, o líquido extrator foi passado para um béquer, levado à chapa aquecedora em 80 °C, o volume foi reduzido até aproximadamente 0,5 mL e passado para recipientes de plástico. Em seguida o recipiente foi colocado sob luz infravermelha para que o volume do líquido extrator fosse reduzido à quase secura.

Tanto o balão quanto os béqueres foram lavados com ácido nítrico, a fim de que todo o radionuclídeo fosse transferido.

Depois disso, foi preparado um papel de filtro *Whatman* com poros de 1,2 µm, com as mesmas dimensões daquele contendo inicialmente a solução, foi colocado sobre o líquido remanescente, no recipiente plástico, de modo que o absorvesse completamente com o objetivo de retornar a amostra a sua geometria original. O papel de filtro, no recipiente plástico foi deixado para secar completamente para que fosse realizada a espectrometria gama. Os suportes também foram secos e medidos após a extração.

3.4.2 Teste de extração em chapa aquecedora

O segundo modo de extração testado consistiu em colocar os filtros em um béquer com 50 mL de HNO₃ 3 mol L⁻¹. Os filtros também possuíam atividades de 20,41 Bq/filtro para ¹³⁷Cs e de 19,74 Bq/filtro para ⁶⁰Co. O béquer foi tampado com um vidro relógio e posteriormente o sistema foi colocado na chapa aquecedora a uma temperatura de 80 °C por quatro horas.

Depois disso, o líquido extrator foi seco até 0,5 mL e separado, em seguida o líquido foi transferido para o recipiente plástico mostrado na Figura 7 e levado a quase secura sob lâmpada de infravermelho. Em seguida, a solução foi transferida para papel de filtro *Whatman* conforme descrito anteriormente. Para garantir a transferência dos radionuclídeos para a solução extratora, o procedimento de extração foi repetido para o mesmo filtro e béquer.

3.5 Análise radioquímica em diferentes filtros utilizando o método de extração chapa aquecedora

Conforme será mostrado no capítulo resultados, o teste de extração em chapa aquecedora mostrou-se mais eficaz. Sendo assim, a metodologia foi adotada para as análises a seguir.

Dos padrões de ^{60}Co e ^{137}Cs com atividades totais de 789,75 Bq/g e 816,64 Bq/g foram pipetados 20 μL nos cinco tipos de filtro descritos na Tabela 1, resultando em uma atividade de 15,79 Bq/filtro para ^{60}Co e 16,33 Bq/filtro para ^{137}Cs . Foram preparadas três amostras para cada filtro.

Cada um dos filtros foi tratado da mesma forma como descrito no item 3.3. Neste procedimento foi necessária a filtração do material extraído, devido ao fato de algumas amostras de filtro apresentaram uma dissolução parcial.

3.6 Contagem por Espectrometria Gama

Finalizando o procedimento de secagem das amostras de filtros, realizou-se uma série de contagens por espectrômetro gama. O procedimento de contagem foi realizado em detectores de Ge-hiperpuros, EG&G Ortec, calibrados com resolução de 0,88 keV e 2,09 keV para os picos de 122 keV e 1332 keV do ^{57}Co e ^{60}Co respectivamente.

A análise dos espectros foi realizada com os softwares *gama analyst* e CAX (ZAHN et al., 2019).

As amostras de filtro utilizadas no teste de extração em soxhlet foram contadas por 1800 segundos no espectrômetro gama, possibilitando a aferição da atividade de concentração inicial. Já para os testes utilizando a extração em chapa aquecedora o tempo de contagem inicial foi de 7200 segundos. A contagem gama foi utilizada para a realização da medição do rendimento químico. De acordo com a equação 1.

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\text{ContagemFinal}}{\text{ContagemInicial}} \cdot 100 \quad (1)$$

Os filtros foram medidos antes e depois da extração. Vale ressaltar que os filtros medidos ao término da extração foram filtros do tipo *Whatman* em mesma geometria do filtro inicial. Isso foi necessário devido à sua alta capacidade de absorção de líquidos.

Com isso, a determinação do rendimento químico foi feita pela comparação direta das áreas dos picos contadas antes com as áreas dos picos contadas após a extração, para cada filtro.

3.7 Preparação das amostras de filtro para a determinação do rendimento químico de ^{238}U e ^{232}Th .

Inicialmente foram preparados os padrões de ^{238}U e ^{232}Th . Nessa etapa foram pipetados 20 μL dos padrões certificados em filtros *Whatman*, resultando nas respectivas concentrações: 250 Bq/filtro, 81 Bq/filtro. Em seguida os padrões foram secados em lâmpada infravermelha (Figura 10).



Figura 10 - Fotografia dos padrões durante secagem em lâmpada infravermelha.

Fonte: Autor da dissertação

Posteriormente a mesma concentração foi pipetada nas amostras dos cinco tipos filtros analisados neste trabalho (Tabela 1). O teste foi realizado em triplicata, seguindo o mesmo procedimento já descrito anteriormente para a secagem.

Em seguida os filtros foram submetidos a extração química em chapa aquecedora por 2h (Figura 11).



Figura 11- Procedimento de extração em chapa aquecedora em diferentes filtros.

Fonte: Autor da dissertação

Finalizado o procedimento de extração em chapa aquecedora, o volume do líquido extrator foi reduzido em aproximadamente 0,5 mL e pipetado em filtro *Whatman*, seguindo para a secagem em lâmpada infravermelha (Figura 12).

Para garantir que todo o material fosse transferido, os béqueres foram lavados por três vezes com solução de ácido nítrico. Em seguida, as amostras foram separadas para serem utilizadas no procedimento de ativação com nêutrons.

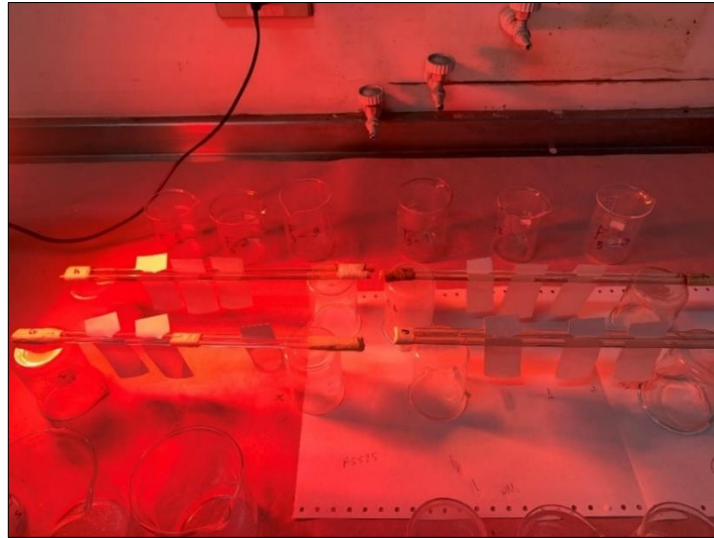


Figura 12 – Fotografia das amostras sendo secadas após o procedimento de extração em chapa aquecedora.

Fonte: Autor da dissertação.

3.8 Análise de rendimento químico em filtros contendo ^{238}U e ^{233}Th com auxílio da técnica de análise por ativação neutrônica (INAA).

Neste tópico serão descritos os procedimentos de extração em amostras de filtro cujo rendimento foi determinado por análise por ativação neutrônica. Esse procedimento tornou-se necessário para ativar os isótopos de urânio e tório contidos nos filtros (Tabela 1). Duas técnicas de irradiação foram utilizadas: a de curta duração com nêutrons epitérmicos e a de longa duração

3.8.1 Irradiações de curta duração

Nas irradiações de curta duração, as amostras de filtro, descritos na Tabela 1, foram submetidas à irradiação, juntamente com soluções padrão dos elementos a serem determinados, no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN-CNEN sob o fluxo de nêutrons térmicos de $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As soluções padrão foram as mesmas utilizadas na preparação da amostra para extração, já descrita anteriormente. O tempo de irradiação foi de 20s.

A determinação do ^{238}U foi realizada pela medição do pico de energia de raios gama de 75,66 KeV do ^{239}U com meia vida de 23,47 min.

Com o objetivo de que esta irradiação ocorresse com nêutrons epitérmicos (ENAA), as amostras e o padrão de U foram embrulhados envelopes de polietileno e envoltas numa cápsula de cádmio, que foi inserida dentro de um dispositivo de plástico denominado coelho. Nesse procedimento, a capsula de cádmio absorve os nêutrons térmicos (de menor energia), de modo que apenas os nêutrons epitérmicos (de maior energia) interajam com os elementos presentes na amostra.

Os materiais utilizados nessa irradiação são apresentados na Figura 13. Foi utilizado um cronômetro digital para registrar o tempo inicial, quando inicia a irradiação, e final, quando terminam as medições de atividade da amostra e do padrão por espectrometria gama para que fosse possível a correção de decaimento durante a irradiação, tempo de resfriamento e contagem. O tempo de resfriamento refere-se ao intervalo entre a irradiação e o início da contagem no espectrômetro gama.

O sistema de contagem foi o mesmo que utilizado na determinação das atividades de ^{60}Co e ^{137}Cs , anteriormente descrito. Cada amostra e padrão foi contada durante 500s por espectrometria gama para a determinação da atividade.

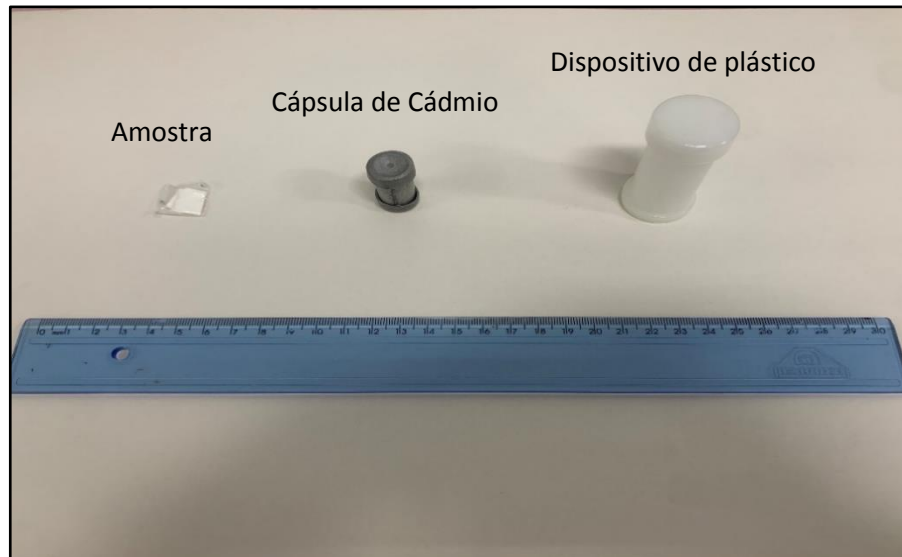


Figura 13 – Fotografia do dispositivo de polietileno, suportes de aço inoxidável e amostra em envelope de polietileno.

Fonte: Autor da dissertação

Os mesmos filtros foram utilizados para irradiação de longa duração para determinação do ^{232}Th . Como o U também é ativado nesse processo, foi feita a sua determinação para comparação com o procedimento de irradiação de curta duração.

3.8.2 Irradiação de longa duração

Nas irradiações de longa duração, as amostras de filtro contendo ^{238}U e ^{232}Th e os padrões foram submetidos à irradiação no núcleo do reator nuclear IEA-R1 do IPEN – CENEN/SP por um ciclo de 8 horas. A determinação do ^{238}U foi realizada através da contagem dos picos de energia de raios gama de 277,45 keV. Após sete dias foi realizada contagem dos picos de energia de 311,76 keV do ^{233}Th .

Na análise por ativação neutronica (INAA), as amostras e os padrões de U e Th envoltos em envelope de polietileno foram embaladas em folha alumínio e

depois acondicionadas em um dispositivo de alumínio denominados coelhos. Com isso os coelhos de alumínio foram submetidos à irradiação sob fluxo de nêutrons térmicos de $4,0 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 8 horas.

Na Figura 14 podem ser observados os materiais utilizados no preparo das amostras e do padrão para a irradiação de longa duração com neutros térmicos.

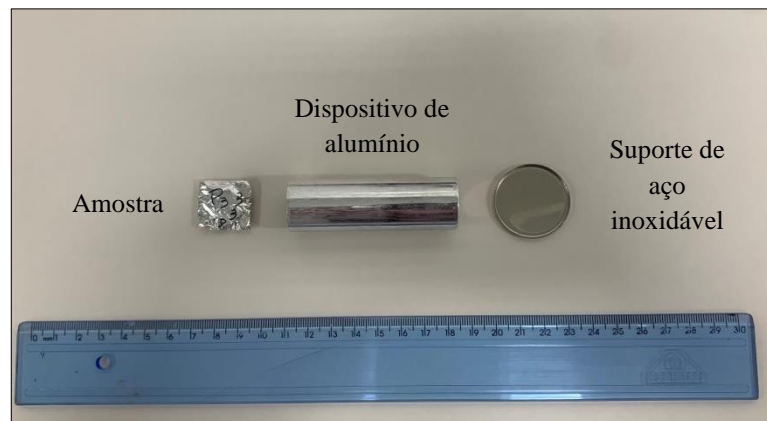


Figura16 – Fotografia da amostra, dispositivo de alumínio e suporte de aço inoxidável utilizados na irradiação com nêutrons térmicos de longa duração.

Fonte: Autor da dissertação.

Após sete dias de decaimento as amostras irradiadas foram abertas sob a supervisão da proteção radiológica.

Para a realização das contagens, as amostras e o padrão irradiado foram fixados em suportes de aço inoxidável que posteriormente foram colocados em blindagens de chumbo. Logo após, foram contadas por espectrometria gama individualmente. O tempo de contagem por espectrometria gama foi de 1800 s.

3.9 Teste ablação com laser

Neste capítulo será descrito a avaliação do sistema no qual a sonda de ablação a laser estava configurada.

Foram pipetados, em discos de aço inoxidável, 20 μ L ^{60}Co e ^{137}Cs , com atividades 15,79 Bq/filtro e 16,33 Bq/filtro, respectivamente que posteriormente foram secos na chapa aquecedora. Após a secagem os discos foram contados no detector de germânio para determinar a atividade inicial.

Os discos foram levados ao Centro de Laser e Aplicações (CELAP) do IPEN onde foram ablacionados com laser para remoção da superfície contaminada, conforme mostrado na Figura 15. Depois disso, o filtro que estava acoplado ao exaustor do equipamento, foi contado por espectrometria gama por 7200 s, com o objetivo de aferir a eficiência de remoção da contaminação da superfície do disco e de retenção de ^{60}Co e ^{137}Cs pelos filtros. O filtro utilizado foi o do Tipo II (Tabela 1).

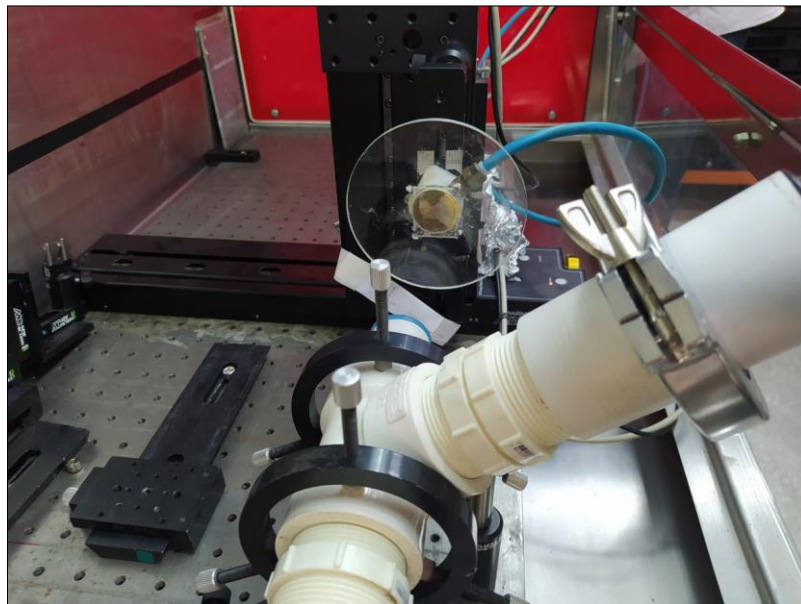


Figura 15 – Sonda de ablação a laser configurada para realizar a remoção dos radioisótopos presentes na superfície do disco de aço inoxidável.

Fonte: Autor da dissertação

Os discos de ácido inoxidável descontaminados também foram contados para a verificação de possíveis resíduos dos isótopos pipetados (Figura 16).

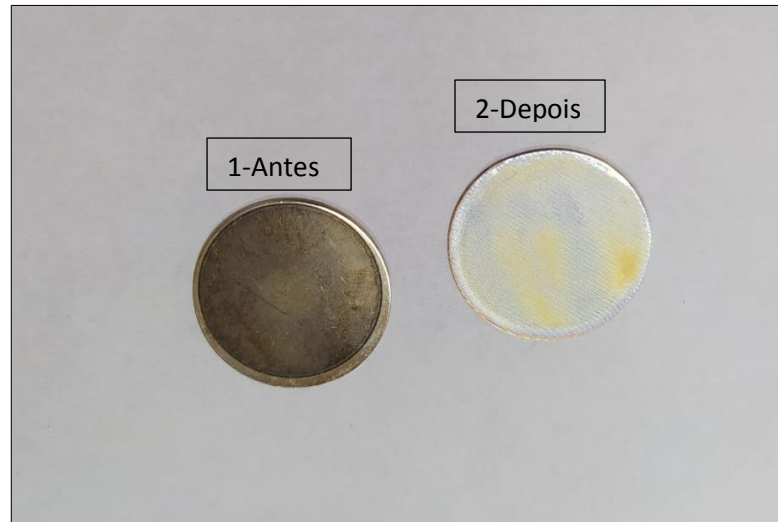


Figura 16 – Fotografia dos discos de aço inoxidável antes (1) e após (2) o procedimento de ablação a laser.

Fonte: Autor da dissertação

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados dos Testes de Extração de ^{60}Co e ^{137}Cs em Amostras de Filtro

Na Tabela 2 são demonstrados os rendimentos químicos da extração de ^{60}Co e ^{137}Cs nas amostras de filtro utilizando o equipamento Soxhlet e em chapa aquecedora.

Para o tempo de extração de 1 hora em sohxlet os resultados foram insatisfatórios. Por essa razão, as amostras passaram por um segundo processo de extração por mais uma hora, com adição de novos 200 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} .

No teste de extração em sohxlet por 1 hora verifica-se que o rendimento químico de extração foi de 51% para ^{60}Co e 52% para ^{137}Cs . O rendimento químico da mesma amostra de filtro durante a nova etapa de extração por mais 1 hora apresentou valores de 73% para ^{60}Co e 63% para ^{137}Cs , somados à primeira etapa.

Foi também realizado um teste com duração de 2 horas seguidas, sem a adição da nova alíquota do extrator. Os rendimentos obtidos foram maiores do que o da extração por 1 hora, mas inferiores aos obtidos no processo com dois passos de extração.

Na busca por referências bibliográfica para comparação dos resultados obtidos nesse trabalho, não foram encontrados na literatura a utilização do soxlhet para extração de metais, tendo em vista que o equipamento é amplamente usado para a determinação de amostras orgânicas (DE CASTRO, 2010) (ADEPOJU, 2017) (KADRI, 2014).

Existem trabalhos que relatam rendimentos de recuperação entre 57% e 86 %, em análise de amostras orgânicas com tempo de extração superior a 2 horas e um volume maior de ácido (Wu, 2009).

Para determinar se parte da atividade havia permanecido no suporte plástico que continha o filtro, durante as medidas por espectrometria gama, estes foram

medidos e não mostraram nenhuma contagem na faixa de transição energética do ^{137}Cs ou ^{60}Co .

Os cartuchos utilizados durante a extração em soxhlet também foram contados por espectrometria gama. Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos para esses cartuchos. A porcentagem apresentada é apenas uma estimativa de atividade remanescente no cartucho, visto que a geometria de contagem é bastante diferente da geometria do filtro. As maiores quantidades de ^{60}Co e ^{137}Cs foram encontradas no cartucho contendo filtro A-III (Tabela 1). Isso, provavelmente se deve à composição desse cartucho, uma vez que os cartuchos contendo os filtros A-I e A-II são compostos de celulose, enquanto o cartucho contendo o filtro A-III é composto de fibra de vidro (Figura 17). Avaliando as concentrações de atividade remanescentes em cada tipo de cartucho utilizado no procedimento soxhlet, percebe-se que o cartucho de celulose é menos suscetível à adsorção dos radionuclídeos do que o de fibra de vidro.

Somando-se a estimativa de rendimentos obtidos nas análises de contagem gama dos cartuchos com os resultados de extração das três amostras de filtro, foram obtidos os seguintes valores: 68% para a extração de ^{60}Co e 55% para a extração de ^{137}Cs indicando que parte dos núclídeos analisados também foi perdida durante o processo.

Tabela 2: Rendimento químico (%) dos processos de extração comparados, +1h refere-se à soma das extrações feitas em dois períodos de 1 hora.

Filtro	Extração com o Soxhlet em diferentes intervalos de tempo						Extração em chapa aquecedora durante 4 horas.	
	1 h	+ 1 h	2 h	1 h	+ 1h	2 h	^{60}Co	^{137}Cs
	^{60}Co			^{137}Cs			^{60}Co	^{137}Cs
A-I	53	71	68	55	65	61	98	115
A-II	54	86	81	67	78	75	84	101
A-III	45	61	40	35	46	7	92	106
Média	51	73	63	52	63	48	91	107
Desvio Padrão	5	13	21	16	16	36	7	7

Na Tabela 2 também são mostrados os valores médios e os desvios padrão, para as três repetições do experimento, obtidos usando métodos de extração de digestão com béquer em chapa aquecedora. Em média, as recuperações foram menores em termos de rendimentos químicos com maior desvio padrão para o procedimento soxhlet quando comparado com a digestão em chapa aquecedora, para a qual os resultados foram todos satisfatórios. Praticamente todo césio e quase todo cobalto foram extraídos.

Esses resultados indicam que a extração ácida no béquer em chapa aquecedora proporciona maior extração do material contido nos filtros, resultando em maior rendimento químico de recuperação e reprodutibilidade quando comparado ao método de extração por soxhlet.

Tabela 3: Estimativa dos rendimentos químicos (%) dos radionuclídeos nos cartuchos de celulose (1 e 2) e em cartucho de fibra de vidro (3).

Cartucho	Rendimento químico (%)	
	^{60}Co	^{137}Cs
Celulose	4	1
Celulose	7	4
Fibra de vidro	28	48

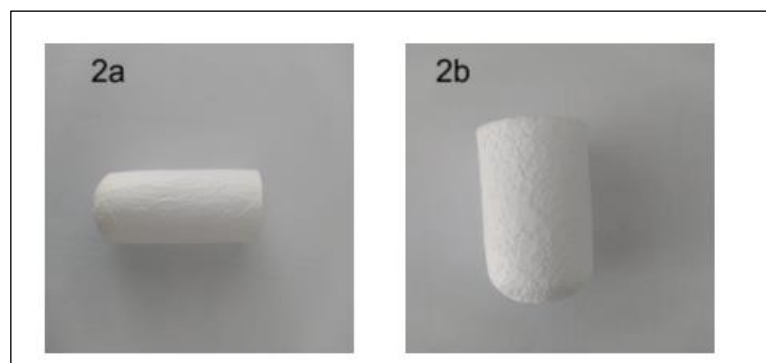


Figura 17 - Cartucho de celulose utilizado para extração dos radionuclídeos ^{60}Co e ^{137}Cs presente no filtro 1 e 2 (2a) e cartucho de fibra de vidro utilizado para extração na amostra de filtro 3 (2b).

4.2 Testes para verificação de rendimento químico de extração nos diferentes tipos de filtro

Durante a etapa de extração química em chapa aquecedora, foi possível observar que alguns modelos de filtros se dissolvem por completo, outros parcialmente e alguns não se dissolvem, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Grau de dissolução dos filtros testados durante a extração em chapa aquecedora.

Filtro	Dissolução		
	Completa	Parcial	Ausente
Tipo I	X		
Tipo II		X	
Tipo III		X	
Tipo IV			X
Tipo V		X	

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura que utilizam filtros para base de análise optaram pelo método de calcinação dos filtros (SCOFIELD, 2017), trituração (ARAUJO et al.) ou por sua dissolução completa (RIM, 2013). É importante levar em consideração essa observação, pois os filtros que não se dissolvem por completo podem ser contados novamente para a verificação de possível falha no momento da extração.

Os rendimentos químicos de extração nos diferentes tipos de filtros são mostrados na Tabela 5 e referem-se a média de três medidas. Foi possível verificar, que para todos os filtros, os rendimentos químicos de extração foram superiores a 80%.

Pode-se observar também que o filtro de Tipo I, que dissolve completamente, apresentou rendimentos próximos ao filtro V que se dissolve parcialmente. Em ambos o rendimento de extração foi em torno de 87%.

Para o filtro do tipo V o rendimento de recuperação foi em torno de 88%. Segundo Scofield, 2017 o rendimento químico para filtros de éster de celulose

calcinado foi de aproximadamente 93%. A diferença entre os rendimentos provavelmente se deve a diferença das técnicas utilizadas.

Existe na literatura um trabalho utilizando o filtro do Tipo II pelo método de extração com H_2SO_4 pelo tempo de 6 h, com o rendimento de recuperação de 65%. Assim os autores chegaram à conclusão de que a solução de H_2SO_4 não é indicada para o procedimento de extração em filtros de fibra de vidro, fortalecendo a metodologia utilizada neste trabalho que obteve o rendimento de recuperação de aproximadamente 87% para o mesmo tipo de filtro (Tabela 5) (MADDALONE et al.,1974).

Os rendimentos inferiores a 100% podem estar relacionados a duas possibilidades: a primeira é que parte do isótopo extraído pode ter ficado retido no béquer; a segunda é que parte tenha ficado retido no momento da filtração da amostra após a extração.

Tabela 5: Rendimento químico nos cinco filtros testados em extração em ácido quente.

Filtro	^{60}Co (%)	Desvio Padrão	^{137}Cs (%)	Desvio Padrão
Tipo I	87,53	8,63	85,49	9,36
Tipo II	80,22	0,04	87,57	1,99
Tipo III	87,83	6,28	85,49	0,18
Tipo IV	103,86	—	89,72	7,83
Tipo V	87,55	3,58	89,26	0,60

O filtro tipo II é o utilizado atualmente nos testes de ablação por laser no CELAP. Verificou-se que o rendimento químico foi superior a 80% com boa reprodutibilidade e que o filtro se dissolveu parcialmente.

4.3 Resultados dos Testes de ablação a laser nas amostras de ^{60}Co e ^{137}Cs .

Para os rendimentos de recuperação no teste de ablação a laser, pelos dados apresentados na Tabela 6, é possível observar que em todas as amostras os rendimentos de recuperação foram inferiores a 35%. Neste teste, em específico, rendimentos não se referem ao processo de extração apenas, mas a todo o procedimento, incluindo a capacidade de retenção do material ablacionado pelo filtro. Aplicando a correção do rendimento de recuperação obtido para o filtro utilizado no processo de ablação, o valor médio de recuperação é de 37,81%.

Tabela 6: Planilha de rendimento de recuperação nos filtros do processo de descontaminação por ablação a laser nas amostras de ^{137}Cs .

^{137}Cs	Rendimento Químico (%)	Rendimento do processo de ablação corrigido pela % de recuperação no filtro
Laser I	25,45	31,75
Laser II	32,5	40,51
Laser III	33,06	41,21
Média	30,34	37,81
Desvio Padrão	4,24	5,29

Na Tabela 7 são apresentadas as estimativas de rendimento de recuperação nos discos após a ablação. Tornando-se perceptível que praticamente todo o ^{137}Cs contido nos discos foi retirado após o tratamento com o laser. Realizando a espectrometria gama foi possível verificar que do material ablacionado apenas uma parte ficou retida no filtro (Tabela 8). Algumas possibilidades são que uma parte possa ter ficado no suporte em que o filtro fica fixado, cujas estimativas são mostradas na Tabela 9, uma parte pode ter atravessado o filtro e ter se depositado ao longo do cano de exaustão ou ainda que uma parte pode ter sido perdida no ar.

Tabela 7: Estimativa de rendimento de ^{137}Cs nos discos ablaionados.

Discos	Rendimento contagem 2h
Inox I	4,17
Inox II	2,09
Inox III	3,92

Tabela 8: Rendimento de recuperação de ^{60}Co nos filtros utilizados nos testes de ablação a laser.

Co-60	Rendimento (%)	Desvio padrão
Inox I	34,86	2,31
Inox II	27,99	1,26
Inox III	32,43	2,44
Média (%)		31,76
Desvio padrão		3,48

Tabela 9: Estimativa de rendimento nas peças do laser contadas no espectrômetro gama.

Medidas (sistema)	Rendimento (%)	Desvio padrão
^{137}Cs	4,59	-
^{60}Co	8,54	2,52

Nas amostras de ^{60}Co também é perceptível que o rendimento químico é inferior a 50% (Tabela 9).

4.4 Rendimento químico de recuperação de U e Th .

Nesta seção serão apresentados os rendimentos químicos de recuperação dos elementos que passaram pelo procedimento de Ativação Neutrônica.

Na Tabela 10 são apresentados os rendimentos químicos de recuperação de ^{239}U . É perceptível que os filtros de tipo I e V possuem os melhores rendimentos, superiores a 70%. O Filtro com menor rendimento é o de tipo III.

Lindahl et al., 2022, analisaram isótopos de U e Th por espectrometria alfa, e obtiveram valores de rendimento em torno de 90% com desvio padrão abaixo de 0,5.

No que se refere a reprodutibilidade dos dados, percebe-se que ela é satisfatória quando comparado aos filtros irradiados por longo período.

Tabela 10: Filtros utilizados no procedimento de irradiação curta.

Filtro	Rendimento (%) ^{239}U	Desvio Padrão
Tipo I	73,78	18,33
Tipo II	50,89	17,52
Tipo III	51,17	1,48
Tipo IV	68,63	23,82
Tipo V	75,46	19,29

Na Tabela 11 são apresentados os rendimentos químicos de recuperação de ^{238}U e ^{232}Th .

O filtro do Tipo I e Tipo V possuem rendimentos químicos significantes para os radioisótopos de ^{238}U e ^{232}Th Os Filtros do tipo II e IV possuem rendimentos próximos a 50% para ^{238}U .

Também se torna possível observar que a reprodutibilidade dos dados foi melhor quando analisado o rendimento químico de ^{238}U .

Tabela 11: Rendimento químico em amostras de filtro irradiados em longa duração.

Rendimento (%)				
Filtro	^{238}U	Desvio Padrão	^{232}Th	Desvio Padrão
Tipo I	77,44	15,12	73,48	21,28
Tipo II	52,82	12,20	64,43	17,12
Tipo III	43,27	4,81	65,78	9,26
Tipo IV	55,99	14,23	93,43	12,99
Tipo V	92,73	8,98	101,58	17,60

5 Conclusão

Este trabalho propôs uma metodologia simples para análise de filtros por meio de extração com ácido a quente em substituição à dissolução total ou calcinação.

Os testes de extração de ^{60}Co e ^{137}Cs de amostras de filtro utilizando equipamento Soxhlet e chapa aquecedora mostraram que o primeiro apresentou rendimentos químicos variando de 61 a 86% para cobalto e de 46 a 78% para céσιο em procedimentos de extração realizados em duas etapas de uma hora.

O cartucho de fibra de vidro utilizado apresentou o menor rendimento e uma quantidade considerável dos radionuclídeos testados ficaram retidas nele. A extração de filtros contendo ^{60}Co e ^{137}Cs por digestão em chapa aquecedora com HNO_3 3 mol L^{-1} quente apresentou resultados de rendimentos de recuperação superiores e mais reprodutíveis, principalmente para o Césio.

Para o procedimento de extração soxhlet, observou-se que o tempo de extração, quantidade de solvente e adição de mais solvente podem influenciar nos rendimentos de recuperação.

Pode-se observar que a extração por digestão ácida em chapa aquecedora por 4 horas é mais eficiente para a extração de ^{60}Co e ^{137}Cs dos filtros.

Os testes realizados com diferentes tipos de filtros mostraram que, para todas as marcas, os rendimentos químicos de recuperação foram superiores a 80%, o que diferencia os filtros é a possibilidade de dissolução completa, parcial ou não dissolução durante a extração.

Os testes com ablação para descontaminação de discos nos quais foram depositados os isótopos ^{60}Co e ^{137}Cs , apresentaram recuperação total do processo, inferiores a 35%. No entanto, a análise dos discos após a ablação mostrou que todo ou praticamente todo o material radioativo foi retirado. Mais testes são necessários, utilizando outra configuração para na montagem do laser, para melhorar o processo de descontaminação, sem perdas do material ablacionado.

O rendimento químico de recuperação do processo de extração das amostras de filtro contendo U e Th, determinados em irradiação de longa duração tiveram baixa reprodutibilidade quando comparado aos filtros analisados por irradiação de curta duração.

De acordo com os resultados obtidos os filtros do tipo I e do tipo V foram os que apresentaram rendimentos químicos de extração, superiores a 70%. O filtro tipo V foi o que apresentou o melhor rendimento químico de recuperação para U e Th, próximo a 90%.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEPOJU, O. T., BOYEJO, O., & ADENIJI, P. O. (2017). Nutrient and antinutrient composition of yellow yam (*Dioscorea cayenensis*) products. p. 428-431. 2017.

ARAUJO, R. G., VIGNOLA, F., CASTILHO, I. N., BORGES, D. L., WELZ, B., VALE, M. G. R., ... & BECKER-ROSS, H. (2011). Determination of mercury in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66,p. 378-382.

BADENHORST. J.J.; MEYER. W.C.M.H; VAN ROOYEN.T.J.; KRIEG H.M. **The effect of α irradiation from enriched uranium on the leaching properties of PTFE.***Engineering Failure Analysis*, v. 74. p. 1–10, 2017.

CAMERON, J. R., Medical Physics. **John Wiley and Sons**. p.366-517.1978.
CARDOSO, E. D. M., Aplicações da energia nuclear. **Comissão Nacional de Energia Nuclear**. 2008

CARDOSO, E. D. M., Apostila educativa: a energia nuclear. **Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN**.2001.

CARDOSO, E. D. M., Radioatividade. **Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN**.2000.

CNEN. Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Gerência de rejeitos radioativos em instalações radioativas. CNEN – NE 6.05**. Rio de Janeiro. 2014.

CNEN.Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Diretrizes básicas de radioproteção. CNEN – NE. 3.01**. Rio de Janeiro. 1998.

COSTA, P., VICENTE, R., GENEZINI, F. A., DE ROSSI, W., & RAELE, M. P. Laser decontamination of surface impregnated with radioactive material. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 2022.

DE CASTRO, M. L., & PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of chromatography A**. 2010.

DE LEMOS SCOFIELD, A., WAGENER, A. D. L. R., DE CAMPOS, R. C., DE OLIVEIRA GODOY, J. M., DE OLIVEIRA FARIAS, C., SUZUKI, M. S., ... & DA SILVA CARREIRA, R. Metodologias analíticas para determinação de parâmetros químicos em amostras de água e sedimento (incluindo granulometria). In *Química Ambiental*. p. 33-64. 2017.

DELLAMANO, J. C., & HIRAYAMA, T. **Gerência de rejeitos radioativos em instituições de pesquisa na área da saúde**. 1999.

EBY, N. **Instrumental Neutron Activation Analysis**. *Geochemical Instrumentation and Analysis*. 2018. Disponível em: <https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/INAA.html>. Acesso em: 06 jul. de 2023.

FRAGOSO, M.C.F. **Metodologia para padronização de radiofármacos PET baseados em ¹⁸F para calibração de ativímetros**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2014.

GARCIA D.Z.; WERSHOFEN H.; SEFERINOGLU M.; DIRICAN. A.; ASLAN N.; OZCAYAN G.; YUCEL U. **Comparison of two methods for the rapid radiochemical analysis of air dust samples in emergency situations**. *Applied Radiation and Isotopes*. 2019.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. D. N. Neutron activation analysis: **A primary method of measurement. Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 193–241.2011.

HEVESY, G., & LEVI, H. Action of slow neutrons on rare earth elements. **Nature**. p185-185. 1936.

HIROMOTO, G., DELLAMANO, J. C., MARUMO, J. T., ENDO, L. S., VICENTE, R., & HIRAYAMA, T. **Introdução à gerência de rejeitos radioativos**. São Paulo.1999.

ICNIRP. Static Magnetic Fields. Disponível em :<<https://www.icnirp.org/en/frequencies/static-magnetic-fields-0-hz/index.html> >. Acesso em: 21 de jun. de 2023.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Classification of Radioactive Waste – General Safety Guide**. IAEA, Vienna, 2009b. (Safety Standards Series No. GSG1).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants**. IAEA, Vienna, 2009a. (Nuclear Energy Series No. NW-T1.18).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Disposal of Radioactive Waste – Specific Safety Requirements**. IAEA, Vienna, 2011 (Safety Standards Series No. SSR-5).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Predisposal Management of Low and Intermediate Level Radioactive Waste – Safety Guide**. IAEA, Vienna, 2003 (Safety Standards Series No. WS-G-2).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Storage of Radioactive Waste.** IAEA, Vienna, 2006 (Safety Standards Series No. WS-G-6.1).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Strategy and Methodology for Radioactive Waste Characterization.** IAEA, Vienna, 2007.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Strategy and Methodology for Radioactive Waste Characterization.** IAEA, Vienna, 2007 (TECDOC-15237)

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The Management System for the Processing, Handling and Storage of Radioactive Waste – Safety Guide.** IAEA, Vienna, 2008a (Safety Standards Series No. GS-G-3.3).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The Management System for the Disposal of Radioactive Waste – Safety Guide.** IAEA, Vienna, 2008b (Safety Stds Series No. GS-G-3.4).

KADRI, N., KHETTAL, B., ADJEBLI, A., CRESTEIL, T., YAHIAOUI-ZAIDI, R., BARRAGAN-MONTERO, V., & MONTERO, J. L. Antiangiogenic activity of neutral lipids, glycolipids, and phospholipids fractions of *Pinus halepensis* Mill. seeds. **Industrial crops and products.**v 54. p.6-12. 2014.

KASTNER, G.; FERREIRA, A.; MIRAGLIA, F.; A. SILVA, R. M. Determinação de ²³⁵U e ²³⁸U em rejeitos de atividades baixas e médias provenientes de Centrais Nucleares de Potência. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, v. 16, p.1–5. 2010.

LINDAHL, Patric; OLSZEWSKI, Grzegorz; ERIKSSON, Mats. Total dissolution of environmental samples for the determination of uranium and thorium by ICP-MS and alpha-particle spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 181. 2022.

MADDALONE, Ray F.; SHENDRIKAR, A. D.; WEST, Philip W. Radiochemical evaluation of the separation of H₂SO₄ aerosol by microdiffusion from various filter media. **Microchimica Acta**. v. 62, p. 391-402 .1974.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The Management System for the Disposal of Radioactive Waste – Safety Guide**. IAEA, Vienna, 2012 (Safety Stds Series No. GS-G-3.4)

NUCLEAR POWER. **Application of Neutrons**. 2018. Disponível em: <<https://www.nuclear-power.net/nuclear-power/reactor-physics/atomic-nuclear-physics/fundamental-particles/neutron/applications-neutrons/>>. Acesso em: 06 jul. de 2023.

OKUNO, E, Efeitos biológicos das radiações ionizantes: acidente radiológico de Goiânia. **Estudos avançados**, 2013.

OKUNO, E. *Radiação: efeitos, riscos e benefícios*. **Oficina de Textos**.2018.

OKUNO, E., & YOSHIMURA, E. M., Física das radiações. **Oficina de Textos**. 2016.

PINO, E. S., & GIOVEDI, C., Radiação ionizante e suas aplicações na indústria. **UNILUS Ensino e Pesquisa**. 2013.

POTIENS J. R., A.J., DELLAMANO, J.C., VICENTE, R., RAELE, M.P., WETTER, N.U., LANDULFO, E. **Laser decontamination of the radioactive lightning rods. Radiation Physics and Chemistry**, 95 (2014): 188–190, 2014.

RIM, JUNG H. **Development of novel method for rapid extract of radionuclides from solution using polymer ligand film**. The Pennsylvania State University, 2013.

ROBERT R. G., PETER B., ELISABETE A. D N. F., Neutron activation analysis: A primary method of measurement, *Spectrochimica* .Vol. 66. 2011.

Rosa, R. B. F. (2018). **Sistema de captura de aerossóis gerados em ablação com laser para amostragem de superfícies contaminadas**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.2018.

TAKAHASHI, L. C., TAVEIRA, N. F., & CORREA, B. B. G. Divulgação de tecnologias nucleares para a sociedade. **Research, Society and Development**, 2021.

UFRGS. Efeito Compton. Disponível em:<https://www.if.ufrgs.br/~betz/iq_XX_A/efCompt/aEfComptonText.htm>. Acesso em: 6 jul. 2023.

WU, J. J., LIN, J. C., WANG, C. H., JONG, T. T., YANG, H. L., HSU, S. L., & CHIEH-MING, J. C. Extraction of antioxidative compounds from wine lees using supercritical fluids and associated anti-tyrosinase activity. **The Journal of Supercritical Fluids**. V. 50, p33-41.2009

ZAHN, G. S., JUNQUEIRA, L. S., & GENEZINI, F. A. (2019). CAX and Xsel: a software bundle to aid in automating NAA spectrum analysis. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**. 2019.

ZAPATA, D., WERSHOFEN, H., SEFERINOĞLU, M., DIRICAN, A., ASLAN, N. A. Z. İ. F. E., ÖZÇAYAN, G., & YÜCEL, Ü. Comparison of two methods for the rapid radiochemical analysis of air dust samples in emergency situations. **Applied Radiation and Isotopes**, p. 120-126. 20

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.
