

5 Materiais e Métodos

5.1. Estudo da Solubilidade

5.1.1. Seleção das etapas do ciclo do combustível nuclear

Nas diferentes etapas do ciclo do combustível nuclear, o urânio é encontrado em várias formas químicas, que incluem óxidos, fosfatos orgânicos e inorgânicos, carbonetos, cloretos, nitratos, sulfatos, fluoretos (sólidos e em forma gasosa), diuranatos de amônias, etc.

Estudos dos processos industriais envolvendo urânio (Du Preez, 1989) e características de solubilidade de vários compostos químicos do urânio já foram publicados (Eidson, 1994). Ambos indicam que os trabalhadores estão sempre em risco de exposição de mais de uma forma fisicoquímica de urânio, e uma das características desses compostos de urânio é variam de muito solúveis a formas insolúveis (Guilmette, 1999).

A nova publicação da ICRP para o sistema respiratório “Supporting Guidance” (ICRP, 2003), recomenda o uso de parâmetros específicos para cada composto ao invés dos parâmetros de referência da ICRP publicação 66 (ICRP, 1994).

Para a caracterização das etapas do ciclo do combustível nuclear quanto a solubilidade dos compostos do urânio foram selecionadas três amostras do ciclo do combustível nuclear: DUA $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$ – amostra da etapa realizada na INB/Caetité e amostras de TCAU $[\text{NH}_4(\text{UO}_2\text{CO}_3)_3]$ e UO_2 que são referentes as etapas do processo que são processadas pela INB/Resende.

As amostras dos compostos de urânio foram fornecidas pelo Laboratório do IEN/CNEN que precipitou as amostras cedidas para esse estudo com base no processo do ciclo do combustível nuclear brasileiro utilizando o urânio natural.

Como o objetivo desse estudo é a solubilidade dos compostos de urânio utilizados nas etapas do ciclo do combustível nuclear, estes são representativos, pois tem o mesmo comportamento químico.

5.1.2. Preparação do Líquido Pulmonar Simulado

A solução simuladora utilizada nesse estudo foi a solução de Gamble, que pode ser considerada como uma solução padrão para líquido pulmonar. A composição iônica desta solução é similar ao líquido intersticial pulmonar e ao plasma sanguíneo (Kalkwarf, 1983). O líquido pulmonar simulado não é necessário estar com pH fisiológico ou ter controle de temperatura para se aproximar do modelo humano (Eidson, 1994).

O líquido pulmonar simulado (LPS) foi preparado adicionando-se 25 ml de cada solução em um balão de 500 ml. Os componentes da solução de LPS são: Cloreto de magnésio – 0,203 g/l; Cloreto de sódio – 6,019 g/l; Cloreto de potássio – 0,298 g/l; Fosfato de sódio – 0,142 g/l; Sulfeto de sódio – 0,071 g/l; Cloreto de cálcio – 0,368 g/l; Acetato de sódio – 0,097 g/l; Bicarbonato de sódio – 2,604 g/l; Citrato de sódio – 0,097 g/l.

Na tabela (4) representação dos íons presentes na solução simuladora do Líquido pulmonar simulado.

Tabela 3 Composição iônica do líquido pulmonar simulado e do líquido pulmonar.

Íon	Líquido Pulmonar (meq/l)	LPS (meq/l)
Ca ⁺²	5,0	5,0
Mg ⁺⁺	2,0	2,0
K ⁺	4,0	4,0
Na ⁺	145,0	145,0
Total de cátions	156,0	156,0
HCO ₃ ⁻	31,0	31,0
Cl ⁻	114,0	114,0
H ₅ C ₆ O ₇ ⁻⁻⁻	-	1,0
H ₃ C ₂ O ₂	7,0	7,0
HPO ₄ ⁻	2,0	2,0
SO ₄ ⁻	1,0	1,0
Proteína	1,0	-
Total de ânions	156,0	156,0

5.1.3.Preparação das amostras

A escolha do volume de LPS e da massa de minério dependem do arranjo experimental usado, por exemplo Twining (Twining, 1993) utilizou 2g de minério, enquanto que Reif (Reif, 1994) utilizou apenas 0,1g e Miglio (Miglio, 1977) utilizou 100ml de LPS.

As amostras de DUA, TCAU e UO_2 foram homogeneizadas, peneiradas em peneiras de 400 meshes (diâmetro $< 37 \mu\text{m}$) e homogeneizadas novamente (Lima, 2007). Após a homogeneização uma alíquota de 0,05g foi colocada em contato com 50 ml da solução de LPS.

As amostras da solução de LPS e compostos de urânio foram coletadas em uma base temporal (10 minutos até 360 dias).

Seguindo a inalação de partículas de aerossóis insolúveis, os alvos prioritários no corpo humano são os pulmões. A dose no pulmão será, em geral, dependente do compartimento pulmonar depositado, do tamanho das partículas, densidade e taxa de solubilidade nos fluidos pulmonares.

No entanto, o líquido pulmonar simulado modela a solução original bem aproximada em termos de composição iônica, pH, e condições gerais (Moss, 1979).

5.1.4. Arranjo experimental para estudo da solubilidade do urânio em Líquido Pulmonar Simulado (LPS)

No arranjo experimental usado para o estudo *in vitro* da determinação da solubilidade do minério bruto e dos compostos de urânio em líquido pulmonar simulado, foi utilizado um sistema estático sem renovação de líquido, composto por um cilindro de *teflon* com diâmetro de 47 mm e 120 ml de capacidade (Santos, 1996). A este cilindro foi conectado um sistema de filtração de acrílico da marca Nuclepore e ainda uma tampa de teflon para que a experiência sem renovação de LPS e sem agitação fosse realizada.

A figura (18) representa um esquema simplificado do arranjo experimental usado.

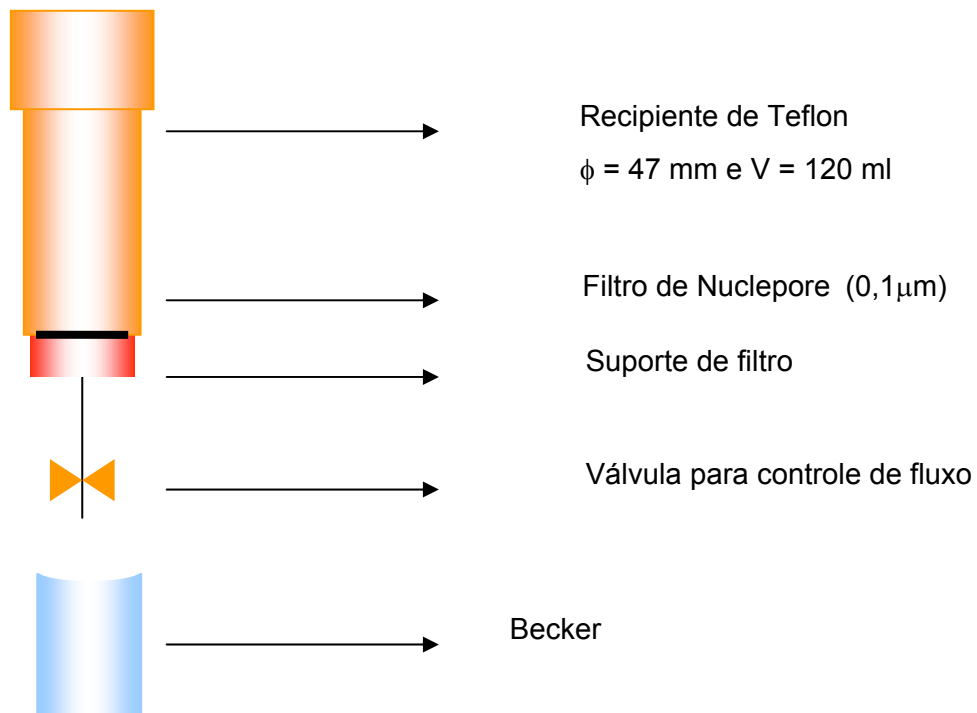


Figura 17 Esquema simplificado do arranjo experimental.



Figura 18 arranjo experimental no laboratório de caracterização de aerossóis IRD/CNEN.



Figura 19 arranjo experimental no laboratório de caracterização de aerossóis IRD/CNEN.

O volume total do LPS foi colocado em um agitador magnético para o ajuste do pH. Um pHmetro foi utilizado para medir o pH que foi ajustado com gotas de HCL 0,5 M para 7,4. Do volume total de 500 ml retirou-se 50 ml e cada alíquota de 0,05g das amostras selecionadas foram colocadas em um agitador magnético, e ficando em agitação por 10 minutos.

A mesma solução de LPS foi usada para cada um dos compostos em estudo e um cilindro contendo apenas LPS foi mantido como controle.

O pH da solução foi controlado durante todo o experimento e a variação observada foi inferior a 5% do valor inicial.

O volume de cada uma das alíquotas era reduzido para 1ml em chapa aquecedora com temperatura de 60°C, e uma gota de 3µl foi pingada sobre um filme de *Myler* de 1,5 µm de espessura. A concentração de urânio em cada uma das amostras foi determinada pelo método de PIXE e alíquotas de 1ml de solução sem concentração previa foi armazenada para futura análise por ²⁵²Cf – PDMS.

Toda a preparação de amostras de solubilidade dos compostos de urânio foram realizadas no Laboratório de caracterização de aerossóis do IRD/CNEN.

Essa metodologia apresenta resultados satisfatórios, para simular solubilidade de compostos em LPS baseados em estudos desenvolvidos anteriormente (Lima, 2007).

5.2. Caracterização de Aerossóis

A caracterização dos aerossóis foi realizada identificando os elementos presentes, determinando a concentração destes nas frações respirável e inalável do aerossol e o tamanho das partículas. As amostras de aerossóis foram coletadas utilizando amostradores seletivos: impactador em cascata (IC), para determinação das concentrações dos metais e para a determinação da distribuição de tamanho das partículas.

Os amostradores foram colocados em locais previamente selecionados de modo a caracterizar a exposição do trabalhador. Todos os amostradores foram colocados a uma altura de 1,5 m do solo. O volume amostrado foi medido através de um integrador de volume conectado ao amostrador. O ar era forçado para o interior dos amostradores usando bombas de vácuo previamente calibradas. A calibração foi realizada utilizando um calibrador primário de vazão da Gillian®.

Na INB/Resende, foi solicitado a 2 trabalhadores que realizavam suas funções na etapa de precipitação do TCAU que fornecessem amostras de excreta (urina).

As amostras de aerossóis coletadas com impactador em cascata e as amostras de excreta foram analisadas pela técnica de PIXE para identificação e quantificação dos elementos presentes. A amostra de aerossol coletada no primeiro estágio do IC, que foi localizado junto ao filtro na etapa de precipitação do TCAU (FCN - Reconversão), foi analisada pela técnica de ^{252}Cf -PDMS para especiação química.

5.2.1. Coleta de amostras de aerossóis

As amostras de aerossóis foram coletadas na Fábrica de Combustível Nuclear nas etapas de reconversão e de fabricação de pastilhas no período de março, abril e maio de 2007, e foram selecionados 2 trabalhadores para fornecer amostras de excreta.

Os IC são amostradores inerciais que coletam partículas em diferentes faixas de tamanho. O amostrador possui 6 estágios, com os seguintes diâmetro de corte: 0,64; 1,0; 2,4; 4,7; 9,9 e 19,9 μm e a vazão operacional de 12 L/min (Dias da Cunha *et al.*, 1998). O tempo de amostragem varia para cada coleta, de

modo a garantir que não haja saturação dos estágios do impactador. O volume de ar amostrado é determinado por um integrador de volume colocado entre o impactador e a bomba de vácuo. A superfície de impactação é um filme de *Mylar*. Para melhorar a eficiência de coleta de partículas sólidas a superfície é coberto com uma fina película de vaselina diluída em tolueno 2%. O arranjo experimental do impactador em cascata, com o integrador de volume e a bomba de vácuo é apresentado na fig. (20) (Dias da Cunha, 1997). Os detalhes são apresentados no anexo B.



Figura 20 Fotografia do amostrador do tipo impactador em cascata no local de coleta.

A quantificação dos elementos presentes nas partículas impactadas em cada estágio do impactador foi determinada pela a técnica de PIXE. A determinação do tamanho das partículas (MMAD – *Mass Median Aerodynamic Diameter*) foi feita com base na distribuição de massa dos elementos nos estágios do IC (Dias da Cunha, 1997).

Os locais de coleta estão identificados no esquema abaixo. Os IC foram coletados na etapa da precipitação do TCAU (IC1), que permaneceu imóvel durante todo o período de coleta, um segundo IC (IC2) foi colocado junto ao filtro rotativo e ao forno de leito fluidizado, permanecendo móvel durante toda a coleta e um terceiro amostrador (IC3) foi colocado na etapa da retífica.

O amostrador móvel (IC2) tinha por objetivo amostrar a mistura de composto em que o trabalhador esta exposto nesta etapa, uma vez que o mesmo participa dessas duas etapas.

Com os resultados dos três amostradores foi possível determinar as concentrações elementares e o MMAD dessas etapas.

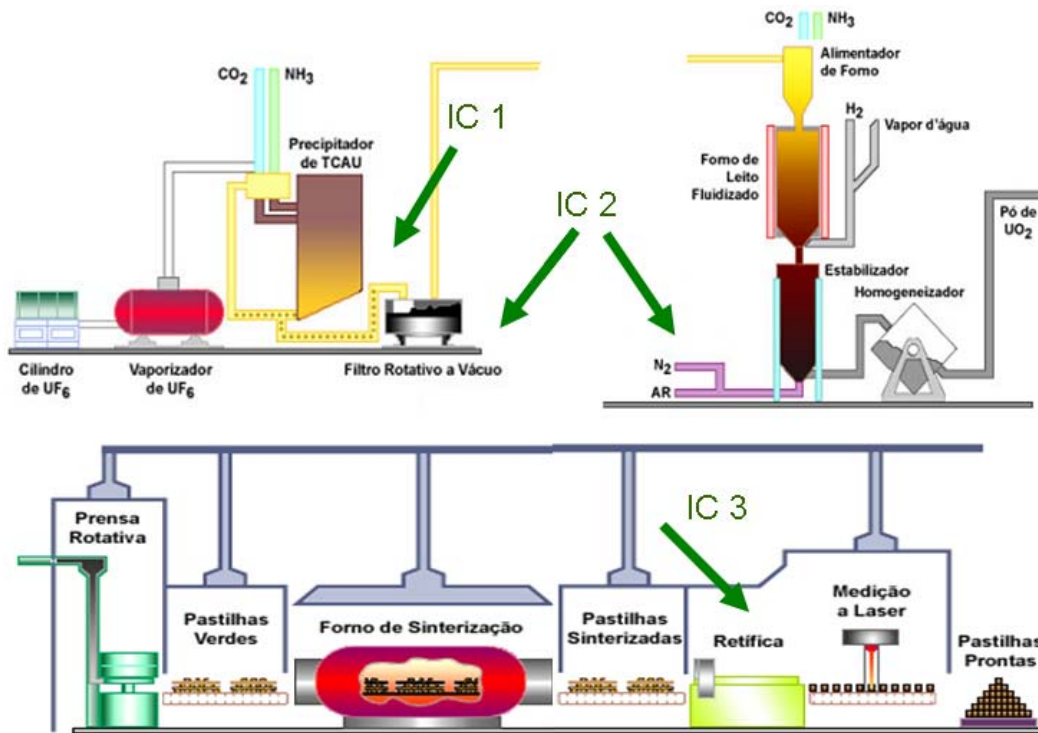


Figura 21 Locais de coleta na FCN/ Resende utilizando IC.

5.2.2. Amostras Biológicas

Na FCN/Resende, foi solicitado a 2 (dois) trabalhadores que desempenhavam suas funções na etapa de precipitação do TCAU e que se dispusessem a colaborar com o projeto fornecendo amostras de excreta (urina).

As amostras foram coletadas durante 24 h, em recipientes de polietileno com capacidade de 1 L previamente lavados com água destilada e uma solução de ácido nítrico 0,1 M, lacradas e mantidas sob refrigeração até ao processamento no laboratório.

No Laboratório de Caracterização de Aerossóis do SEMIN – IRD, as amostras de urina foram homogeneizadas e, em seguida, evaporadas em chapa aquecedora a uma temperatura de 100 °C até atingirem um volume de

aproximadamente 500 mL. A este volume foram adicionados 20 mL de HNO₃ concentrado para a eliminação de compostos orgânicos (digestão química).

Após a digestão química, as amostras foram novamente evaporadas e o volume reduzido para 50 mL, sendo o precipitado dissolvido com HNO₃ 1M. Após a dissolução do precipitado, as amostras foram levadas a um volume final de 10 mL.

Foi retirada uma alíquota de cada amostra e uma gota de 3 µL foi depositada sobre um filme de *Mylar* para análise pela técnica de PIXE.

5.3. Técnicas Analíticas

5.3.1. Técnica de PIXE

As amostras aerossóis e de excreta (urina) dos trabalhadores foram analisadas pelo método PIXE (Particle Induced X Ray Emission) para determinação da concentração elementar.

As amostras foram irradiadas na câmara de espalhamento localizada na linha a 15° do acelerador eletrostático van de Graaff, de 4 MV, do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO). Foi usado um feixe de prótons de 2,0 MeV e uma corrente média no alvo de 20 nA.

Na fig. (22) é apresentada uma fotografia do arranjo experimental usado na linha de PIXE do acelerador van de Graaff..

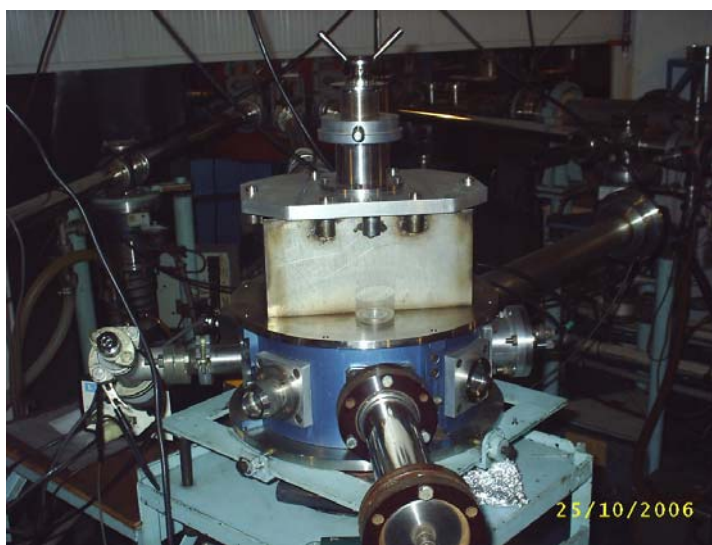


Figura 22 Esquema simplificado do arranjo experimental utilizado.

As amostras foram colocadas na torre de suporte da câmara que permite colocar 39 alvos no interior da câmara simultaneamente, ele foi disposto perpendicularmente à direção do feixe de prótons. A pressão interna na câmara de espalhamento é inferior a 2×10^{-6} torr.

Na entrada da câmara estão localizados dois colimadores de 4 e 5 mm de diâmetro cada um. O copo de Faraday, utilizado para determinação da corrente de que passa pelo alvo, foi colocado diametralmente oposto à entrada do feixe na câmara. O detector de raios X foi colocado a 135° em relação à direção do feixe incidente sobre as amostras. Os raios X característicos emitidos pelos elementos presentes nas amostras são detectados por um detector do tipo Si-PIN, com janela de berílio, modelo Amptex XRT-100. Os espectros de raios X são analisados em um analisador multicanal (marca NORLAND) e armazenados em um computador conectado à saída do multicanal situado após o alvo. A carga e o tempo de irradiação são contados utilizando um Timer Counter, modelo Ortec EG7G 994.

5.3.1.1. Calibração

A curva de eficiência absoluta é determinada irradiando-se alvos padrões conhecidos nas mesmas condições experimentais das amostras e determinando as relações K_α/K_β para cada elemento. A curva foi obtida normalizando a razão K_α/K_β do elemento Z+1 em relação à razão K_α/K_β do elemento Z. Este procedimento, descrito em detalhes na literatura, evita a necessidade de correções devido à geometria do arranjo experimental (Paschoa, et al., 1977; Dias da Cunha, 1988). A curva de eficiência absoluta está representada na Figura (23).

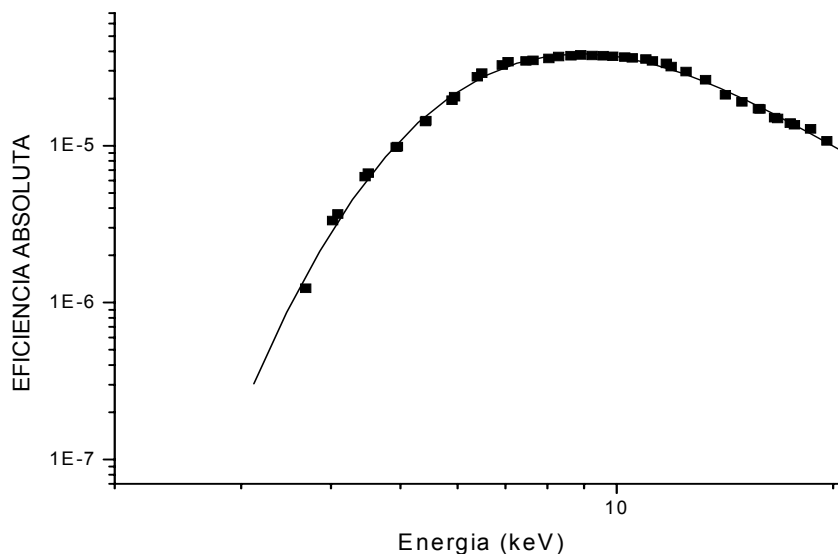


Figura 23 Curva de eficiência absoluta do detector de Raios-X.

Como absorvedor foi utilizada uma folha de Al com 0,2 mm de espessura na janela do detector de raios X. O uso de absorvedores sobre a janela do detector tem por objetivo atenuar os raios X das linhas L, M, N de baixa energia, possibilitando obter-se um espectro com baixo ruído de fundo e, portanto, mais fácil de analisar. Uma desvantagem no uso de absorvedores é a atenuação dos raios X de elementos leves como S, Si e K.

5.3.1.2. Limite de detecção

O limite de detecção do método PIXE foi determinado pela seguinte equação:

$$\text{LMD} = 3\sqrt{N_{\text{xBg}}} \quad \text{eq. (25)}$$

Onde:

N_{xBg} - número de contagem da radiação de fundo na região de interesse.

O limite de detecção da técnica de PIXE para cada elemento depende da energia das partículas incidentes, da seção de choque dos elementos irradiados e do arranjo experimental. Devido à variação da seção de choque foram

determinadas duas curvas de limite de detecção, uma para os elementos leves ($Z \leq 42$), identificados pelas linhas K_{α} e outra para os elementos pesados ($Z \geq 43$), identificados pelas linhas L_{α} . Nas figuras 4.7 e 4.8, são apresentadas as curvas dos limites de detecção para os elementos de linhas de energia K_{α} e L_{α} , respectivamente. Estas curvas foram ajustadas aos pontos experimentais, com auxílio do programa Origin® 6.0 (Microcal Software Inc.).

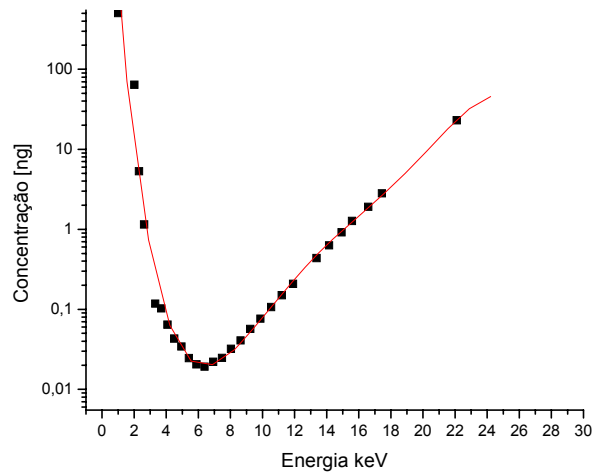


Figura 24 Curva do limite de detecção do método PIXE, para os elementos leves ($Z \leq 42$), identificados pelas linhas de energia K_{α} .

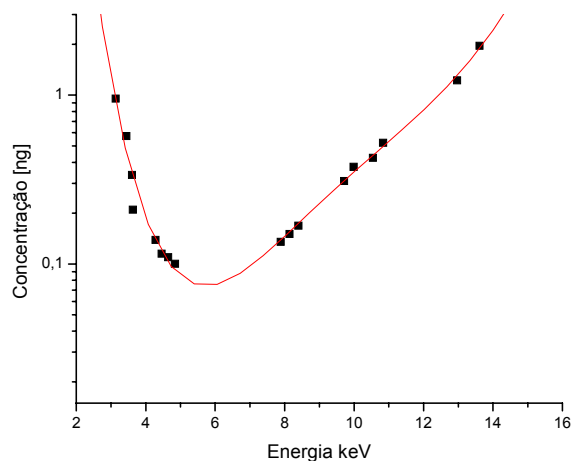


Figura 25 Curva do limite de detecção do método PIXE, para os elementos pesados $Z \geq 43$, identificados pelas linhas de energia L_{α} .

O limite de detecção (LD) da técnica varia para cada elemento, estando na faixa de 0,018 a 500 ng para todos os elementos da Tabela Periódica. O limite de detecção em massa depositada no alvo para o U é de 1,96 ng.

Tabela 4 Limites de concentração de U em massa e o equivalente em atividade, calculados para cada tipo de amostra analisada pelo método PIXE.

Elemento	Amostras	
	AR - IC	Urina
U	limite de concentração $\mu\text{g}/\text{m}^3$	limite de concentração $\mu\text{g}/\text{L}$
	$3,34 \times 10^{-4}$	$3,92 \times 10^{-3}$
U^{238}	limite de concentração Bq/m^3	limite de concentração Bq/L
	$0,4 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$

A uniformidade do feixe foi obtida com o sistema de colimadores utilizados. Assim, ao garantirmos que toda amostra estava dentro da área do feixe, foram eliminadas as incertezas associadas à não uniformidade do feixe e não homogeneidade da amostra.

A distribuição da massa depositada em cada estágio do impactador em cascata não foi homogênea. O primeiro estágio do impactador possui área maior que a do feixe, assim, não foi considerada a massa coletada neste estágio para os cálculos de MMAD e da concentração (Dias da Cunha, 1988).

5.3.1.3. Análise de espectros

Os espectros multielementares obtidos das amostras foram analisados através do programa de computador FITU, desenvolvido para este fim no laboratório Van de Graaff (Barros Leite et al, 1979). A contribuição de cada elemento presente na amostra foi determinada comparando-se ao espectro padrão. O espectro padrão é obtido irradiando, nas mesmas condições experimentais das amostras, um alvo do elemento de interesse. O espectro padrão (espectro monoelementar) é sobreposto ao espectro da amostra (espectro multielementar). O alvo padrão é normalizado em relação à contribuição do elemento no espectro da amostra e em seguida é subtraída a contribuição do elemento no espectro da amostra. Os espectros dos elementos com $Z \leq 42$ (Mo) são normalizados em relação as linhas K_{α} e K_{β} e os espectros

dos elementos mais pesados $Z \geq 42$ são normalizados em relação as linhas L_{α} e L_{β} .

5.3.2. Técnica de PDMS

Para determinar a especiação química das amostras de compostos de urânio em líquido pulmonar simulado a técnica de PDMS foi utilizada. Na figura (26) é apresentado um esquema da eletrônica utilizada para a técnica de ^{252}Cf – PDMS.

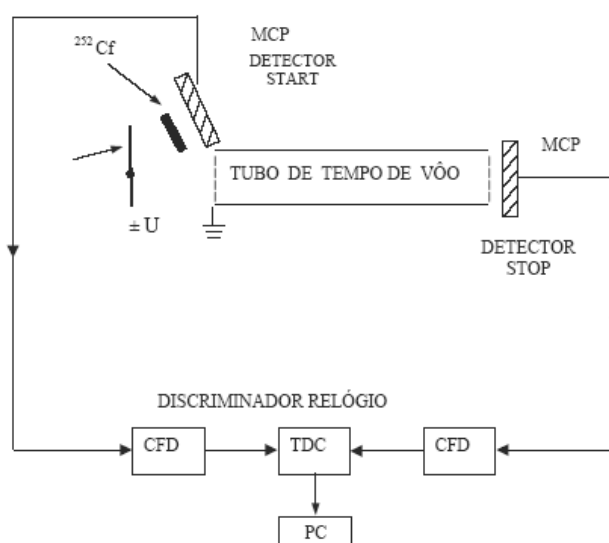


Figura 26 esquema da eletrônica da técnica de ^{252}Cf – PDMS.

A tensão aplicada na amostra foi de + 10 kV. A grade da entrada do tubo de voo (região livre de campo) dista 0,5 cm da superfície da amostra. A dessorção dos íons foi induzida por uma fonte de ^{252}Cf pontual e aberta de 50 nCi. A fonte foi preparada por eletro deposição do ^{252}Cf sobre um filme fino de Mylar aluminizado. Como detector do sinal de start e stop foram utilizados dois detectores Micro Channel Plate (MCP).

Quando os íons atingem este detector é gerado um pulso (sinal de “stop”) que é enviado ao CFD (Constant Fraction Discriminator). O pulso gerado pelo CFD é enviado ao TDC (Timer Digital Converter) que converte o pulso em um sinal analógico que é enviado para um analisador multicanal.

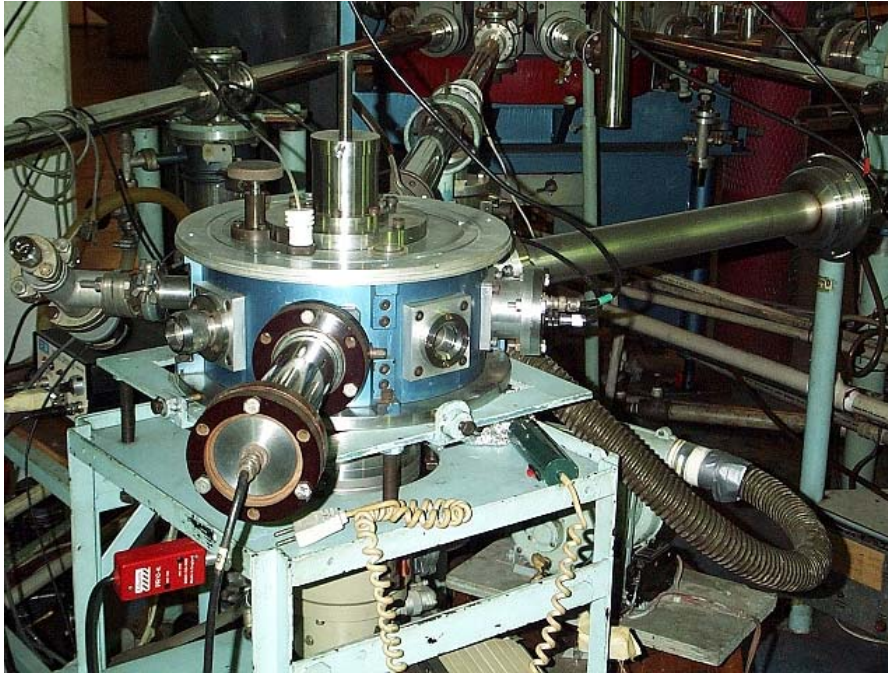


Figura 27 Câmara com arranjo experimental para PDMS.

O primeiro estágio do IC coletado próximo ao filtro rotativo na FCN – unidade de reconversão foi analisado pela técnica de ^{252}Cf -PDMS.