

6 Resultados

6.1. Caracterização dos compostos de urânio utilizados nos estudo da solubilidade.

6.1.1. Determinação do teor de urânio nos compostos estudados.

As amostras de TCAU, o DUA e UO_2 foram analisados pelo método PIXE para a determinação da composição elementar.

Na tabela (5) são apresentados os teores de urânio em cada composto.

Tabela 5 Teor de urânio nos compostos.

Composto	Massa Molecular (g)	% Peso U
U_3O_8	842,082	84,8%
DUA $(NH_4)_2U_2O_7$	624,131	76,28%
TCAU $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$	522,208	45,58%
UO_2	270,028	88,15%

A massa de U percentual determinada em cada amostra analisada pelo método PIXE foi comparada ao percentual teórico de cada composto.

Na fig. (29) é apresentado um gráfico do percentual de urânio na massa molecular de cada composto e o teor de urânio nas amostras (experimental).

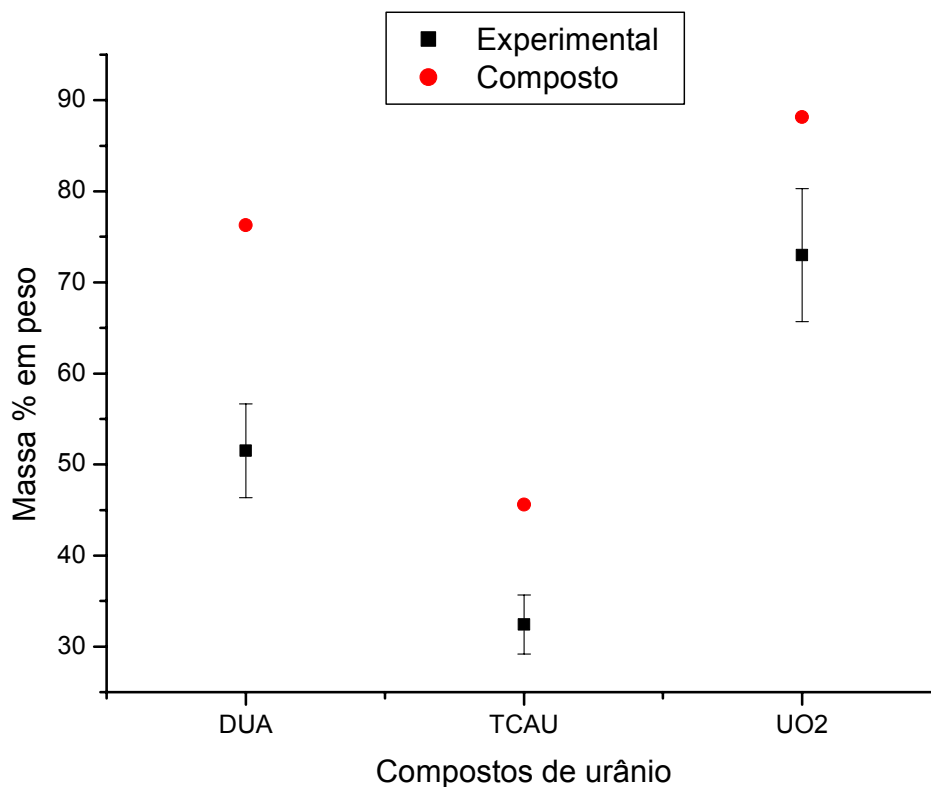


Figura 28 Relação entre o percentual de massa experimental e teórico.

Os valores experimentais do percentual de urânio em cada amostra foram inferiores aos valores teóricos, indicando que os compostos utilizados nesse estudo continham impurezas. A maior concentração relativa foi observada na amostra de UO_2 e a menor na amostra de DUA.

A concentração de urânio na amostra de TCAU $[(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ foi inferior a concentração de urânio presente na amostra de DUA $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$, apesar deste ser um composto formado na etapa de reconversão do ciclo do combustível nuclear, uma etapa posterior a etapa de formação do DUA. Isto é devido à contribuição do peso molecular do urânio (45,58%) na formação do composto enquanto que no DUA este contribui com ao percentual de urânio maior (76,28%) no peso molecular do composto.

Em cada arranjo experimental para a determinação da solubilidade foram usados 0,05g de cada composto (DUA, TCAU e UO_2). A massa média de urânio determinada em cada um destes compostos foi de $55,53 \pm 8,67 \mu\text{g}$, $32,34 \pm 6,00 \mu\text{g}$ e $73,0 \pm 22,40 \mu\text{g}$, respectivamente.

6.2. Solubilidade dos compostos de urânio em líquido pulmonar simulado

6.2.1. Caracterização do Líquido pulmonar simulado (LPS)

Foi utilizado como LPS a solução de Gamble (Gamble, 1967) descrita em detalhes no capítulo de metodologia. A composição elementar do LPS foi determinada usando o método de PIXE. Na figura (30) é apresentada a composição inorgânica do líquido pulmonar simulado.

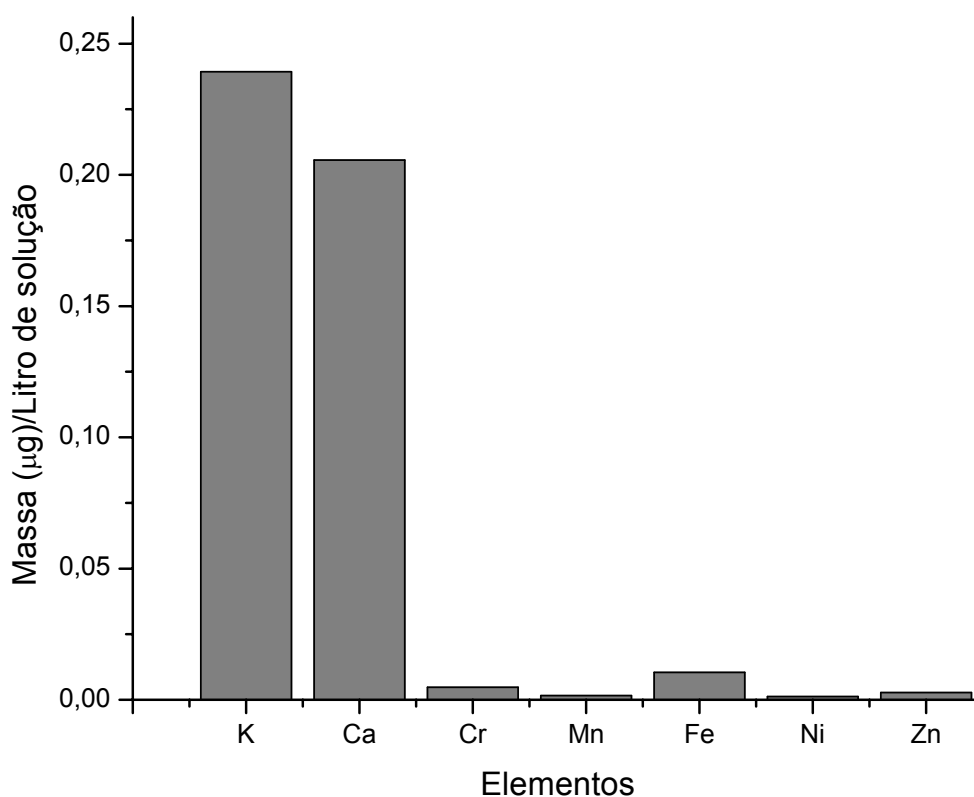


Figura 29 Composição elementar do LPS.

Na preparação de todas as amostras foram utilizados compostos com pureza analítica. As concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni e Zn são em média 100 vezes menor que a dos constituintes do LPS, indicando que a presença destes elementos na solução é devido a impureza presente nos reagentes utilizados na preparação do LPS. As concentrações determinadas estão de acordo com as

especificações do fabricante do reagente. No anexo II são apresentados as especificações dos reagentes.

6.2.2. Determinação da Solubilidade dos compostos estudados.

Os experimentos *in vitro* representam, como uma primeira aproximação, valores que correspondem a cinética da dissolução. Estes dados podem ser ajustados através da soma de duas funções exponenciais, que representam as frações de dissolução rápida (f_r) e lenta ($1 - f_r$) e as correspondentes meia vidas. A taxa de dissolução “s” no tempo T é definida baseada nos dados experimentais, esta taxa está relacionada ao tempo de dissolução T através da relação $s = \ln 2/T$.

O percentual não dissolvido é definido como um percentual de massa de urânio não dissolvido em relação a massa inicial presente na amostra. Esta fração depende das frações de dissolução rápida (f_r) e lenta ($1 - f_r$) e das taxas de dissolução rápida (s_r) e lenta (s_s). As frações de dissolução e as taxas são determinadas ajustando uma curva aos dados experimentais. Neste estudo o ajuste foi realizado utilizando o programa Origin® 6.0 (Microcal Software Inc.). A função que representa a fração de U (percentual não dissolvido) é dada por:

$$\%U \text{ (urânio não dissolvido)} = f_r \exp(-s_r t) + (1-f_r) \exp(-s_s t) \quad \text{eq. (26)}$$

Onde:

f_r – fração dissolvida rapidamente com uma taxa associada de s_r ;

s_r – taxa de dissolução rápida (d^{-1});

$1-f_r$ – fração dissolvida lentamente com uma taxa s_s ;

s_s – taxa de dissolução lenta (d^{-1});

Na figura (31) é apresentado o esquema simplificado da cinética da dissolução e indicado os fatores de solubilidade de qualquer composto, segundo o HRTM (ICRP, 1994).

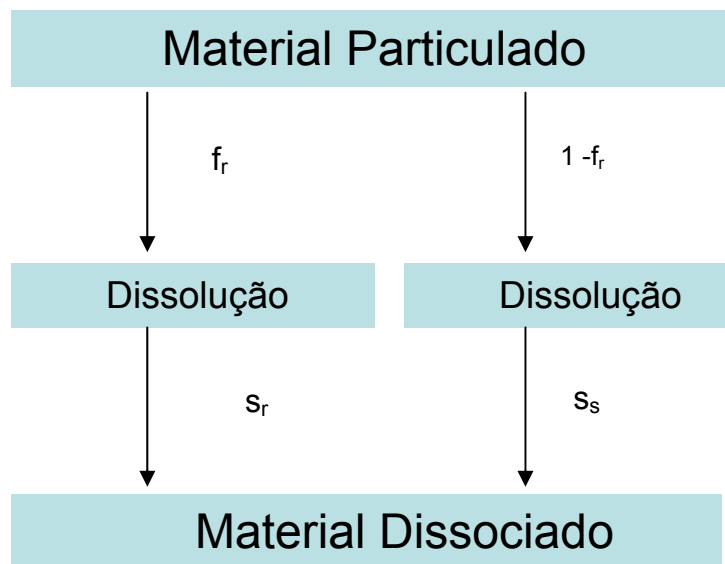


Figura 30 esquema simplificado da cinética de dissolução do material inalado ICRP 66 (ICRP, 1994).

Com base nos resultados experimentais do percentual do urânio dissolvido as frações e as taxas de dissolução são estimadas.

6.2.3. Determinação das curvas de solubilidade

Para determinar a solubilidade *in vitro* do urânio presente nas amostras de DUA, TCAU e UO_2 , foi utilizado 50 ml da solução de Gamble em contato com 0,05g de cada amostra em questão. As amostras da solução foram coletadas em intervalos de tempos de minutos e dias até 1 ano.

Amostras da solução filtrada (menor que $0,1\mu m$) de LPS e compostos de urânio foram analisados pela técnica de PIXE.

Os percentuais acumulados da concentração de urânio dissolvido são apresentados na tabela (6).

Tabela 6 Percentual acumulado de urânio dissolvido

Tempo (dias)	% acumulado de urânio dissolvido (μg)		
	DUA	TCAU	UO ₂
0,00694	0,01	0,14	< LD
0,0138	0,03	0,13	< LD
0,0208	0,08	0,13	< LD
0,0277	0,14	0,12	0,01
0,0347	0,16	0,13	0,01
0,0416	0,18	0,13	0,01
0,0833	0,24	0,24	0,02
0,16	0,29	0,35	0,03
0,25	0,37	0,64	0,04
0,33	0,45	0,40	0,05
1	0,52	0,54	0,05
2	0,77	0,54	0,07
3	0,78	0,55	0,09
4	0,80	0,56	0,11
5	0,81	0,56	0,12
6	0,82	0,57	0,12
7	0,83	0,59	0,16
14	0,84	0,62	0,18
21	0,85	0,63	0,22
30	0,87	0,65	0,31
120	0,90	0,67	0,39
210	0,96	0,70	0,47
360	0,99	0,70	0,55

O limite de detecção do método de PIXE no arranjo experimental usado para o urânio é da ordem de 1,96ng.

As curvas de solubilidade são determinadas ajustando uma curva ao gráfico de percentual acumulado do urânio dissolvido. Neste estudo estas curvas foram ajustadas usando o programa Origin® 6.0 (Microcal Software Inc.).

As curvas de solubilidade que representam o percentual de urânio solubilizado nos compostos (DUA, TCAU e UO₂) são apresentadas nas figuras (32), (33) e (34), respectivamente.

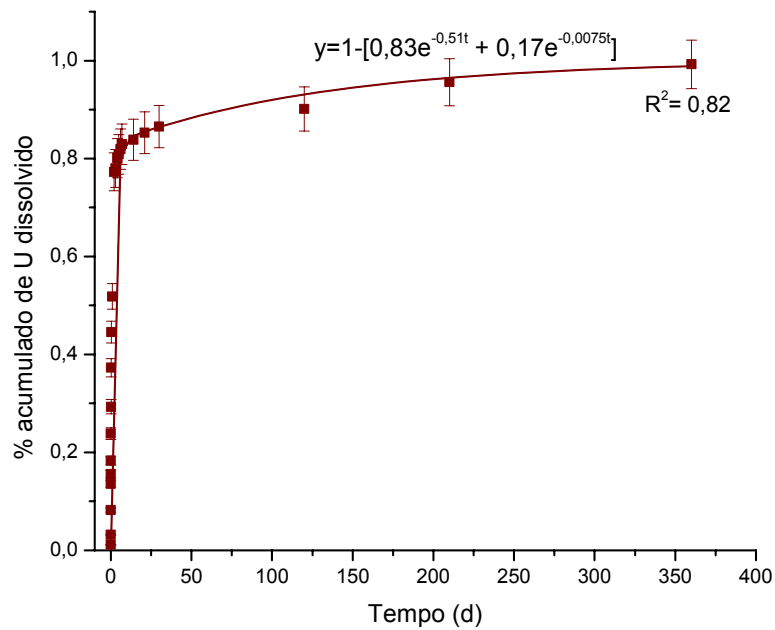


Figura 31 curva de solubilidade do percentual de urânio acumulado dissolvido na amostra de DUA em LPS na base temporal.

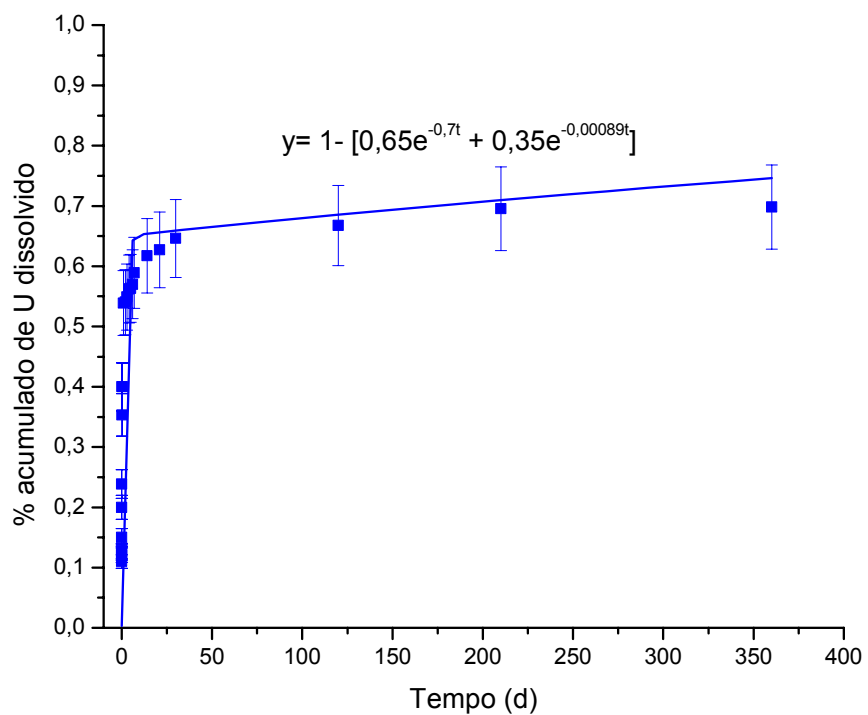


Figura 32 curva de solubilidade do percentual de urânio acumulado dissolvido na amostra de TCAU em LPS na base temporal.

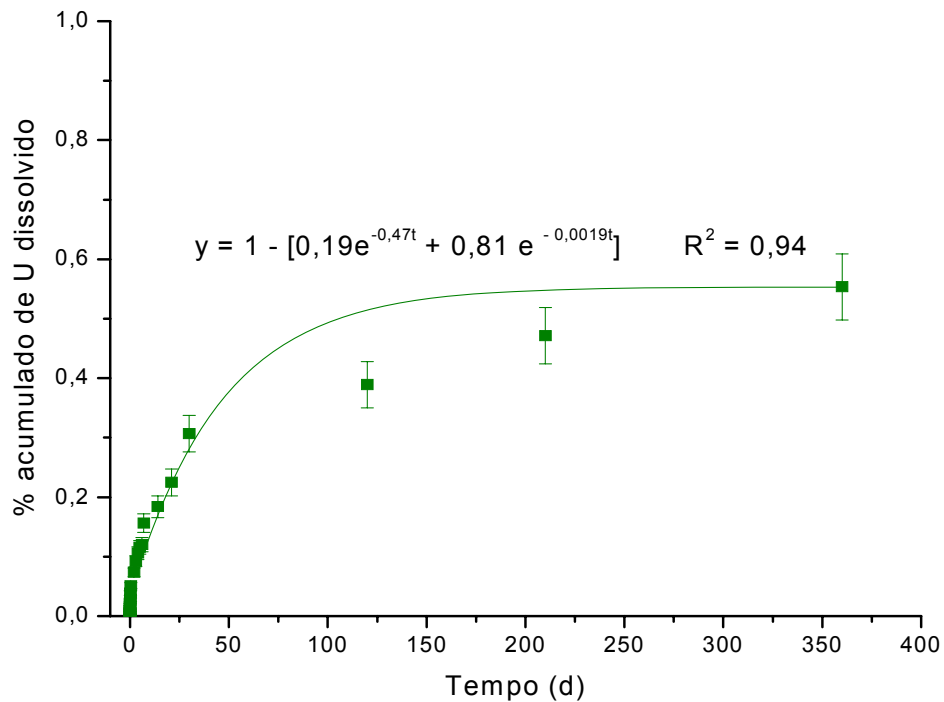


Figura 33 Curva de solubilidade do percentual de urânio acumulado dissolvido na amostra de TCAU em LPS na base temporal.

6.2.4. Determinação dos valores dos parâmetros de dissolução

Com base nos resultados experimentais do percentual de urânio dissolvido foram estimados os parâmetros de dissolução para este estudo.

Na tabela (8) são apresentados as frações de dissolução e as taxas de dissolução associadas as DUA, TCAU e UO_2 estudados, e os valores de referencia recomendados pela ICRP.

Tabela 7 Parâmetros de solubilidade para os compostos de urânio deste estudo e padrão internacional ICRP.

Composto	f_r	s_r (d^{-1})	s_s (d^{-1})
DUA	0,83	0,51	0,0075
TCAU	0,65	0,70	0,00089
UO ₂	0,19	0,47	0,0019
ICRP			
TIPO F	1	100	
TIPO M	0,1	100	0,005
TIPO S	0,001	100	0,0001

Os valores experimentais estimados diferem dos valores recomendados internacionalmente qualquer que seja a classe considerada para classificar cada um dos compostos.

Os valores dos parâmetros de dissolução determinados neste estudo foram utilizados para estimar a concentração de U nas amostras de urina de trabalhadores da FCN-Resende.

6.3. Caracterização da exposição de trabalhadores a partículas contendo U na FCN-Resende

A contaminação interna é um dos possíveis riscos para a saúde dos envolvidos no ciclo do combustível nuclear. A dose efetiva dos trabalhadores devido à incorporação de urânio é estimada através de modelos que simulam a forma de exposição. No cálculo da dose para trabalhadores devido à inalação de partículas contendo urânio, a determinação da solubilidade dos compostos de urânio nas diferentes etapas do ciclo do combustível continua sendo uma das fontes de incerteza.

Para avaliar os riscos devido à inalação de partículas, é necessário determinar: *i*) o tamanho das partículas que contem o elemento, pois este parâmetro determina no trato respiratório o local de deposição da partícula. (ICRP, 1979); *ii*) bem como a forma química, que determina a solubilidade da partícula no líquido pulmonar e o comportamento biocinético do elemento. O

comportamento biocinético das partículas depende das propriedades físicas e das propriedades morfológicas e fisiológicas do trato respiratório, sendo que esses parâmetros influenciam no cálculo de dose (Lippmann *et al.*, 1969; Lippmann, 1970; Barnes, 1971; Morgan *et al.*, 1983; ICRP, 1994 Watson, 1983; Snipes, 1994).

As partículas do aerossol que atingem as regiões profundas do pulmão (fração respirável com $d_{aer} < 2,5 \mu m$) são solubilizadas. A fração solubilizada é transferida para o sangue sendo metabolizada e uma das vias de excreção é a urina.

Resultados da monitoração individual dos trabalhadores da FCN-Resende (Castro, 2005; Santos, 2005) mostram que os trabalhadores envolvidos nas etapas de filtração do TCAU e redução para o UO_2 estão expostos a partículas contendo urânio. Por isso, essa etapa foi selecionada para a caracterização do aerossol na fração respirável, determinação da concentração de urânio em amostras de urina fornecidas pelos trabalhadores, determinação dos fatores de dissolução do urânio no TCAU e identificação dos compostos formados na solução do LPS em contato com a amostra de TCAU.

Portanto, para caracterizar a exposição desses trabalhadores partículas contendo U, amostras de aerossol e de excreta (urina) completa de 24h foram coletadas.

6.3.1. Caracterização de aerossóis

Para caracterizar a exposição dos trabalhadores da FCN a partículas contendo U foram coletadas amostras de aerossóis nas etapas de filtração e redução do TCAU e na etapa de retífica da pastilha de UO_2 .

As amostras de aerossóis foram coletadas com amostradores do tipo IC os valores de MMAD's (MMAD - Diâmetro Aerodinâmico Mediano de Massa) das partículas contendo os elementos identificados foram determinados com base na distribuição de massa nos estágios do IC e as concentrações dos elementos presentes nas partículas impactadas em cada estágio do IC foram analisadas por PIXE.

Na tabela (9) são apresentados os valores de concentração dos elementos presentes na fração respirável do aerossol.

Tabela 8 Concentração elemental nas amostras coletadas nas três etapas da FCN. Amostras coletadas com o impactador em cascata.

Etapa do processo	Concentrações $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	U
Filtração do TCAU	< LD*	< LD**	$1,68 \times 10^{-4}$	< LD***	$3,97 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-5}$
Filtração do TCAU e redução para UO_2	$4,04 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-4}$	$4,97 \times 10^{-5}$	$2,31 \times 10^{-3}$	$5,85 \times 10^{-4}$
Retífica do UO_2	< LD*	< LD**	$1,31 \times 10^{-4}$	< LD***	$3,08 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$

*Limite de detecção da massa de Ca = 0,17 ng

**Limite de detecção da massa de Ti = 0,01 ng

***Limite de detecção da massa de Mn = 0,04 ng

Os resultados da análise das amostras de aerossóis indicam que os trabalhadores estão expostos a partículas contendo urânio na fração respirável ($d_{\text{aer}} < 2,5 \mu\text{m}$) do aerossol. Os valores de concentração de urânio variaram de $1,47 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $5,85 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo a menor concentração determinada na etapa de retificação da pastilha. Na figura (35) são apresentados os locais de coleta dos IC na FEC/RESENDE.

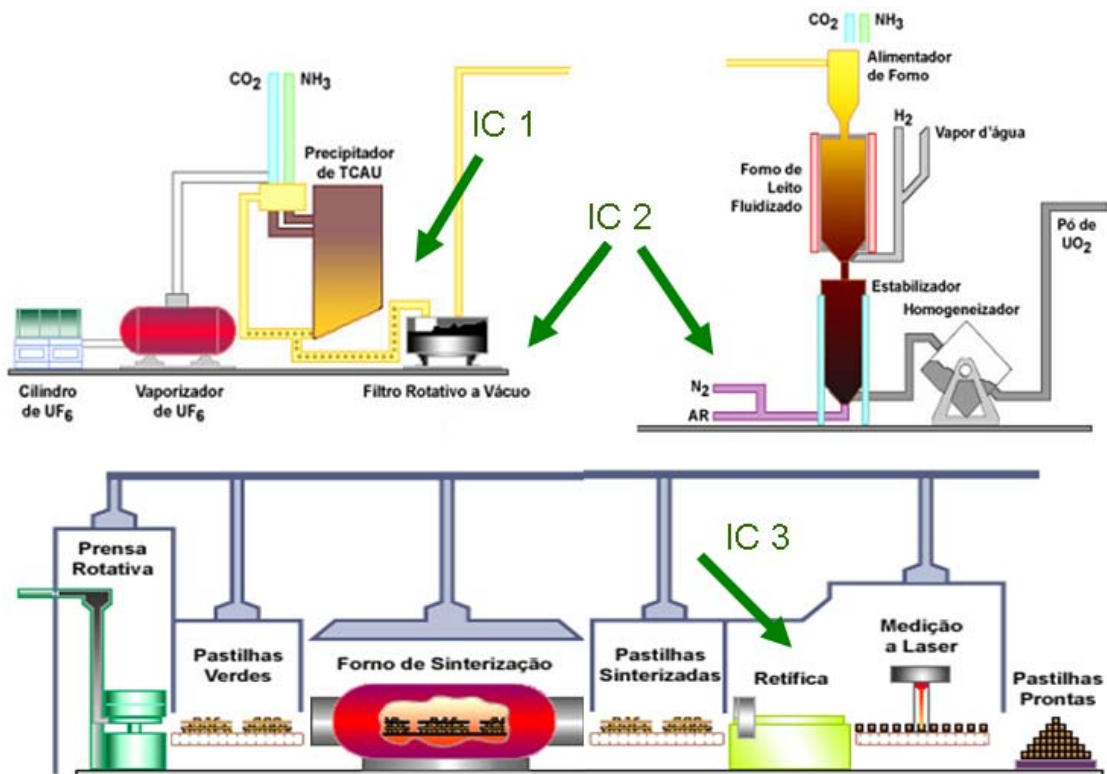


Figura 34 esquema da distribuição de amostragem dos ICs.

Partículas contendo Cr, Fe, e U foram identificadas nas três etapas amostradas. As partículas contendo Cr e Fe podem ter sido geradas por processo mecânico de desgaste das peças usadas no processo, pois a maioria é confeccionada em aço inoxidável. Partículas contendo Ca, Ti e Mn foram identificadas apenas nas amostras coletadas com o amostrador (IC2) que foi usado para amostrar tanto a etapa de filtração como a etapa de redução do UO₂ no processo que envolve fluxo gasoso em contra corrente com a alimentação de TCAU e calor. Esse fluxo gasoso em contato com a superfície interior do forno pode gerar partículas contendo metais que compõem a liga ou que estão presentes nos gases e/ou reagentes injetados no processo.

Os valores de MMAD das partículas contendo urânio, nas três etapas do processo, variaram de 0,64 a 1,3 μm indicando que os trabalhadores estão expostos a partículas contendo urânio na fração respirável do aerossol.

Na Tab (10) são apresentados os valores de MMAD das partículas coletadas nas três etapas do processo.

Tabela 9 Valores de MMAD determinado para partículas coletadas nas três etapas do processo na FCN. Amostras coletadas com o impactador em cascata.

Elementos	Etapa					
	Filtração TCAU		Filtração do TCAU e redução para UO ₂		RETÍFICA da pastilha de UO ₂	
	MMAD (μm)	σ_g	MMAD (μm)	σ_g	MMAD (μm)	σ_g
Ca	-	-	1,0	2,3	-	-
Ti	-	-	0,7	2,9	-	-
Cr	3,2	2,0	0,64	-	2,6	1,2
Mn	-	-	0,74	3,4	-	-
Fe	2,2	2,6	1,2	2,0	2,0	1,3
Zn	-	-	0,6	3,2	-	-
U	0,64*	-	1,3	2,5	0,64*	-

*Partículas contendo U coletadas apenas no sexto estágio do impactador.

As distribuições de tamanho com o desvio padrão geométrico (σ_g) maior que 1,2 são distribuições com mais de uma moda, porém não foi possível identificar as modas na distribuição de massa do impactador em cascata (Hinds, 1998).

O tamanho das partículas contendo Cr variou de 2,6 a 3,2 μm indicando que estas partículas foram geradas durante o processo de filtração do TCAU, pois este processo inclui vapor d'água que propicia a formação de aglomerados, e portanto, partículas com diâmetros maiores. Na etapa de filtração do TCAU o tamanho das partículas contendo U são menores que 1 μm , indicando que estas partículas são geradas por processo de ressuspensão do material filtrado (TCAU) durante a abertura da tampa do sistema de filtração para o controle do processo.

6.4. Amostras biológicas

Foi selecionado um grupo de trabalhadores, entre os que trabalhavam nas principais etapas do processo, aos quais foi solicitado que fornecessem amostras de urina, sendo estas amostras coletadas 24 horas após o trabalho.

As amostras de urina fornecidas pelos trabalhadores correspondem à excreta completa de um período de 24 h. As amostras foram analisadas pelo método PIXE para identificação e quantificação do U.

Tabela 10 Concentrações na urina dos trabalhadores.

Amostra	Concentração U 238	
	Massa (g/L)	Atividade (Bq/L)
Urina 1	$4,86 \times 10^{-10}$	$6,0 \times 10^{-6}$
Urina 2	$7,82 \times 10^{-10}$	$9,7 \times 10^{-6}$

O método de análise de amostras de excreta (urina) com uma pré-concentração (redução do volume) e posterior análise pela técnica de PIXE para determinação da concentração de urânio apresentou um limite de concentração de 0,54 ng/L que corresponde a 0,064 Bq/L. Foram analisadas três amostras de padrão de urânio e a eficiência variou entre 80,2 a 80,4 %. Estes resultados indicam que o método de análise é adequado para determinação de urânio em amostras de urina.

Um estudo com moradores do RJ apresentou uma concentração de urânio 238 na urina na ordem de $0,74 \times 10^{-10}$ g/L (Santos, 2006) e o padrão de urânio utilizado neste estudo apresentou uma concentração de $39,2 \times 10^{-10}$ g/L.

6.5. Determinação da especiação química – Espectrometria de massa por tempo de voo

6.5.1. Amostras de ar da FCN-Resende

A identificação dos compostos é um fator importante na estimativa da incorporação pelo trabalhador e o primeiro estágio do impactador em cascata que coletou amostras de aerossol nas etapas de filtração do TCAU e produção do UO_2 (forno de leito fluidizado) foi analisada pela técnica de ^{252}Cf -PDMS para identificação dos compostos.

Na figura (35) é apresentado o espectro de massa das partículas impactadas no primeiro estágio do IC baseado nos íons secundários dessorvidos da superfície da amostra. Nas figuras (36), (37) e (38) são apresentadas as regiões de interesse ampliadas.

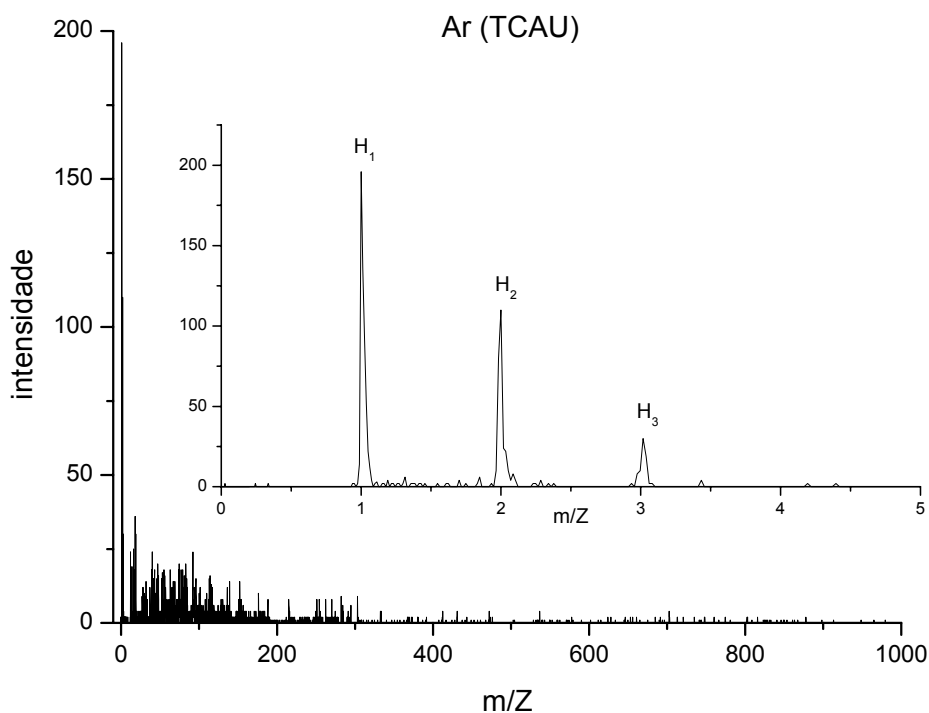


Figura 35 Espectro de massa das partículas impactadas no primeiro estágio do IC baseado nos íons secundários dessorvidos da superfície da amostra.

No espectro de massa baseado na medida do tempo de voo foram identificadas as linhas que correspondem ao agregado das moléculas de hidrogênio (H, 2H e 3H).

A análise do espectro mostra que os compostos reagem formando aglomerados como $(\text{NH}_4)\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e $\text{Ca}(\text{CaO})$ que confirmam a contribuição do processo de redução no forno de leito fluidizado na geração dos aerossóis.

Os compostos de urânio identificados no espectro de massa (UCH, UO, UO_2 , UCO_2 e HUO_4) indicam que nessa etapa do processo o trabalhador está exposto a mais de um tipo de composto de urânio; tanto a óxidos de urânio que são considerados compostos insolúveis como a compostos contendo C e H.

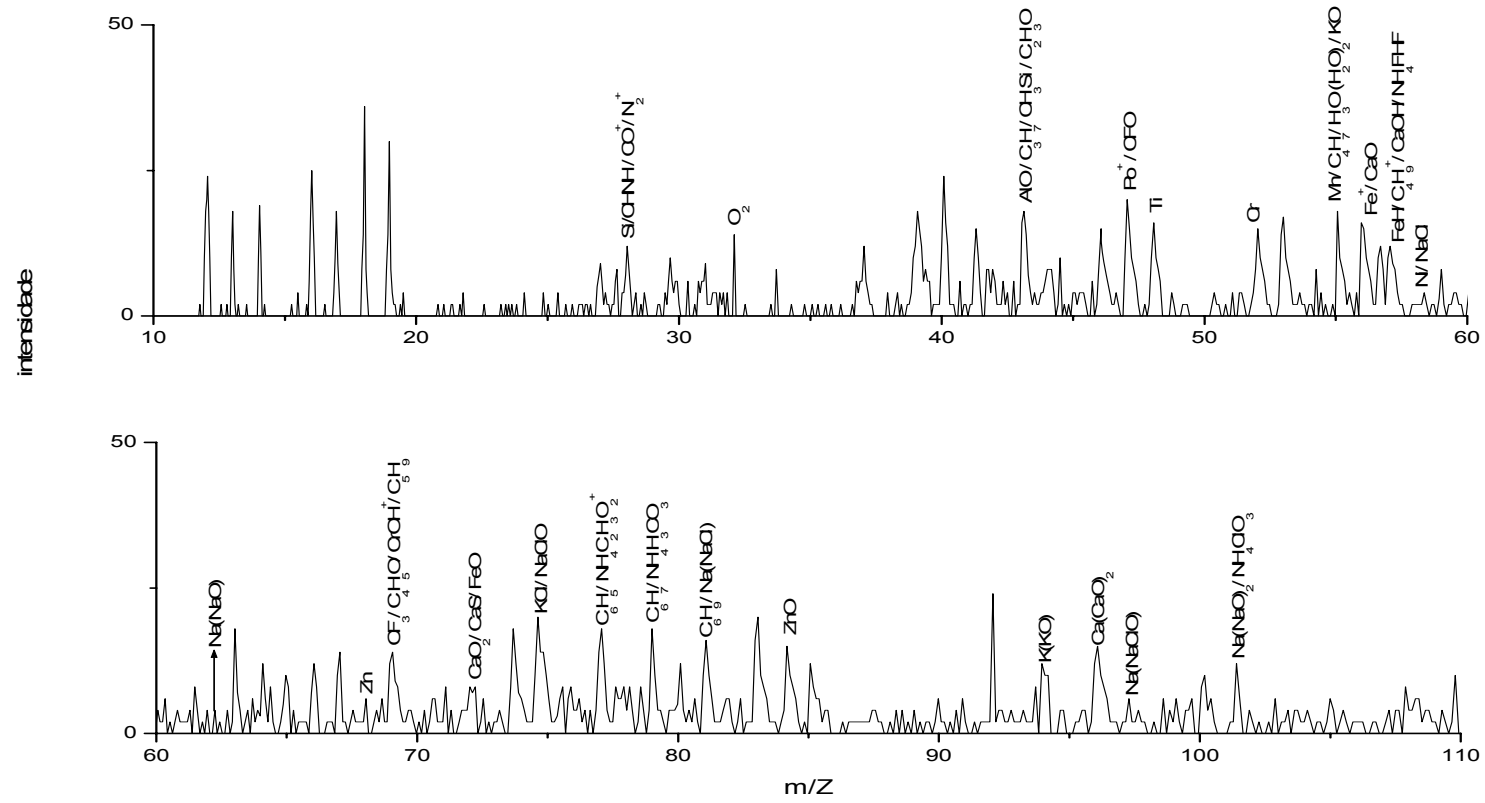


Figura 36 Espectro de ar da etapa do TCAU – expansão de 10 a 60 e de 60 a 110 u.m.a.

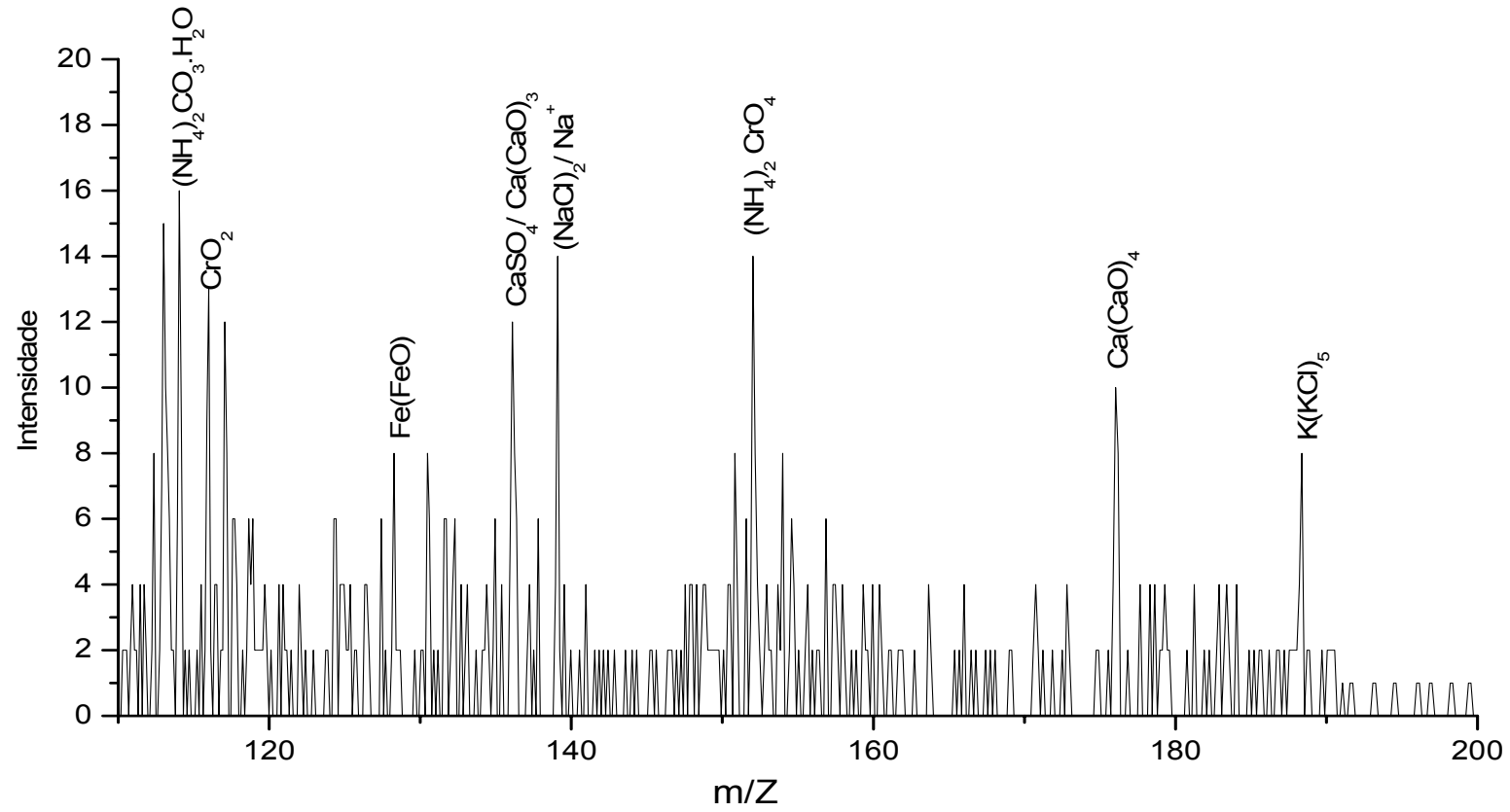


Figura 37 Espectro de ar da etapa do TCAU – expansão de 100 a 200 u.m.a.

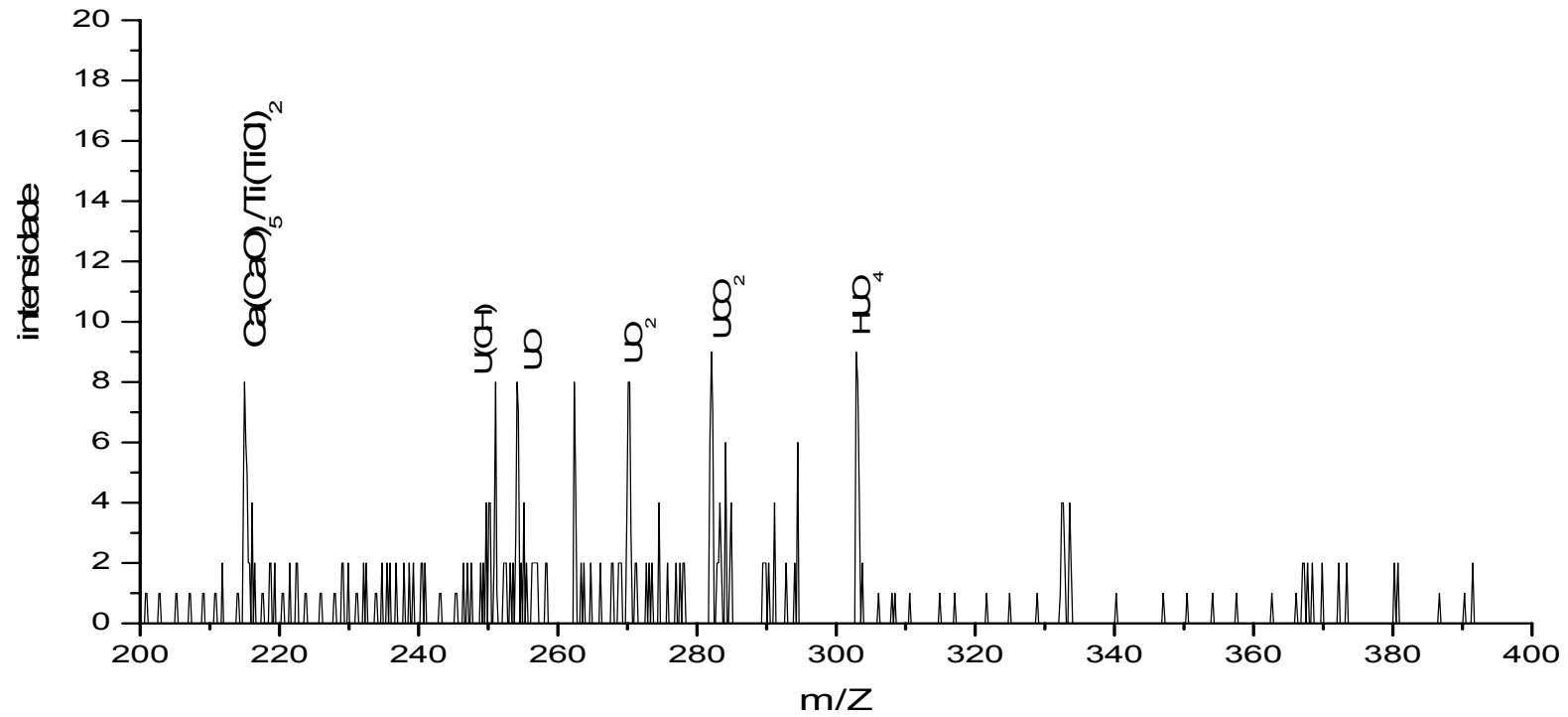


Figura 38 Espectro de ar da etapa do TCAU – expansão de 200 a 400 u.m.a.

6.5.2. Solubilidade do TCAU em solução de LPS

Os trabalhadores envolvidos nas etapas de filtração do TCAU e redução para UO_2 no forno de leito fluidizado estão expostos a partículas contendo urânio enriquecido e ainda a uma variedade de compostos de urânio em diferentes formas químicas como observado no espectro de massa da amostra de aerossol coletada nesta etapa.

Apesar disso, não foram encontrados na literatura dados sobre a solubilidade do TCAU em líquido pulmonar *in vitro* e *in vivo*.

Para identificar os compostos formados na solução de TCAU em contato com LPS foi obtido um espectro de massa por medida de tempo de voo (^{252}Cf PDMS) de amostras dessa solução após 30 minutos em contato.

A figura (39) apresenta um espectro de íons positivos de ^{252}Cf PDMS para a amostra em questão em que compostos com até 1000 u.m.a foram identificados.

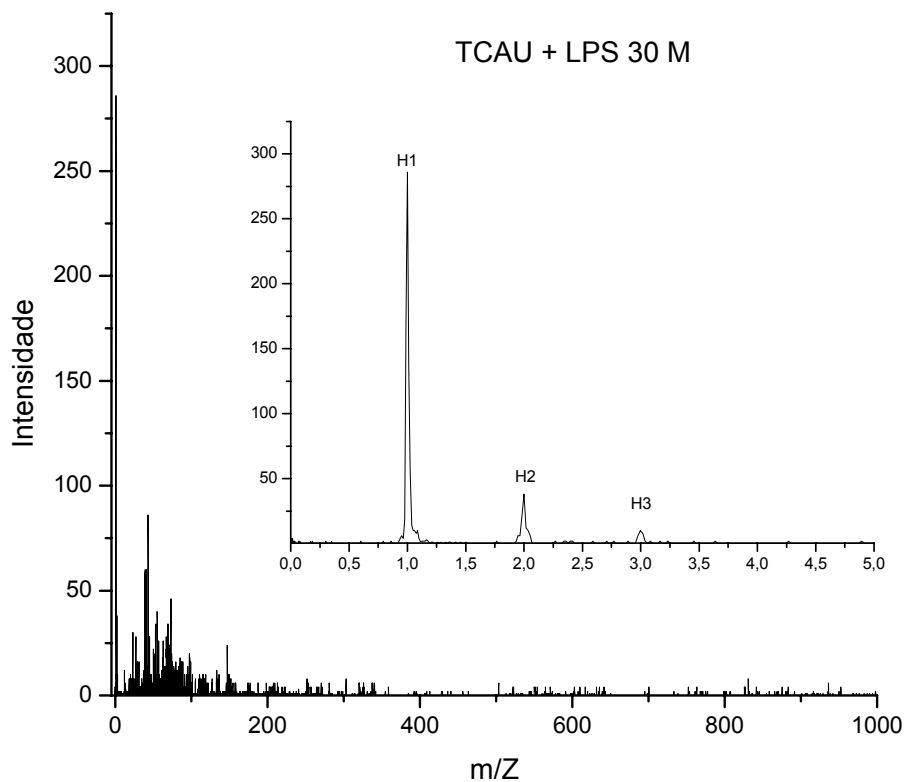


Figura 39 Espectro de íons positivos para a amostra de TCAU + LPS em contato por 30 minutos.

No detalhe, uma área expandida da região de 0 a 5 u.m.a. para que os picos de hidrogênio pudessem ser identificados.

No espectro de íons secundários positivos dessorvidos da superfície da amostra foram identificados os íons que correspondem aos compostos do LPS e as linhas dos compostos que identificam o TCAU. A análise desse espectro mostra que o TCAU ao entrar em contato com o LPS reage formando diferentes compostos de urânio com diferentes graus de toxicidade química.

As figuras (40) e (41) são apresentadas as regiões de interesse no espectro ampliado.

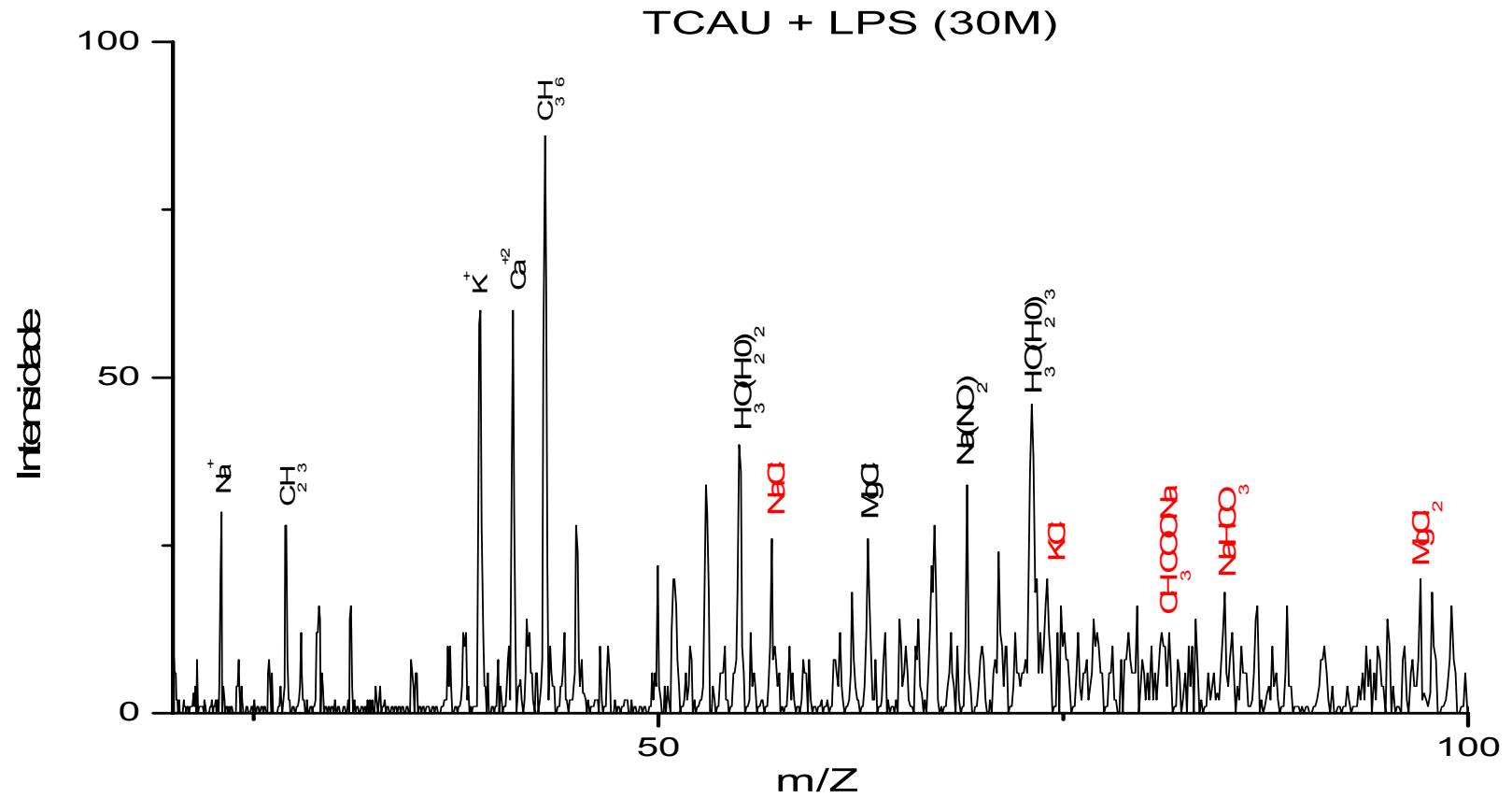


Figura 40 espectro positivo de LPS + TCAU – 30 minutos 0 ate 100 uma.

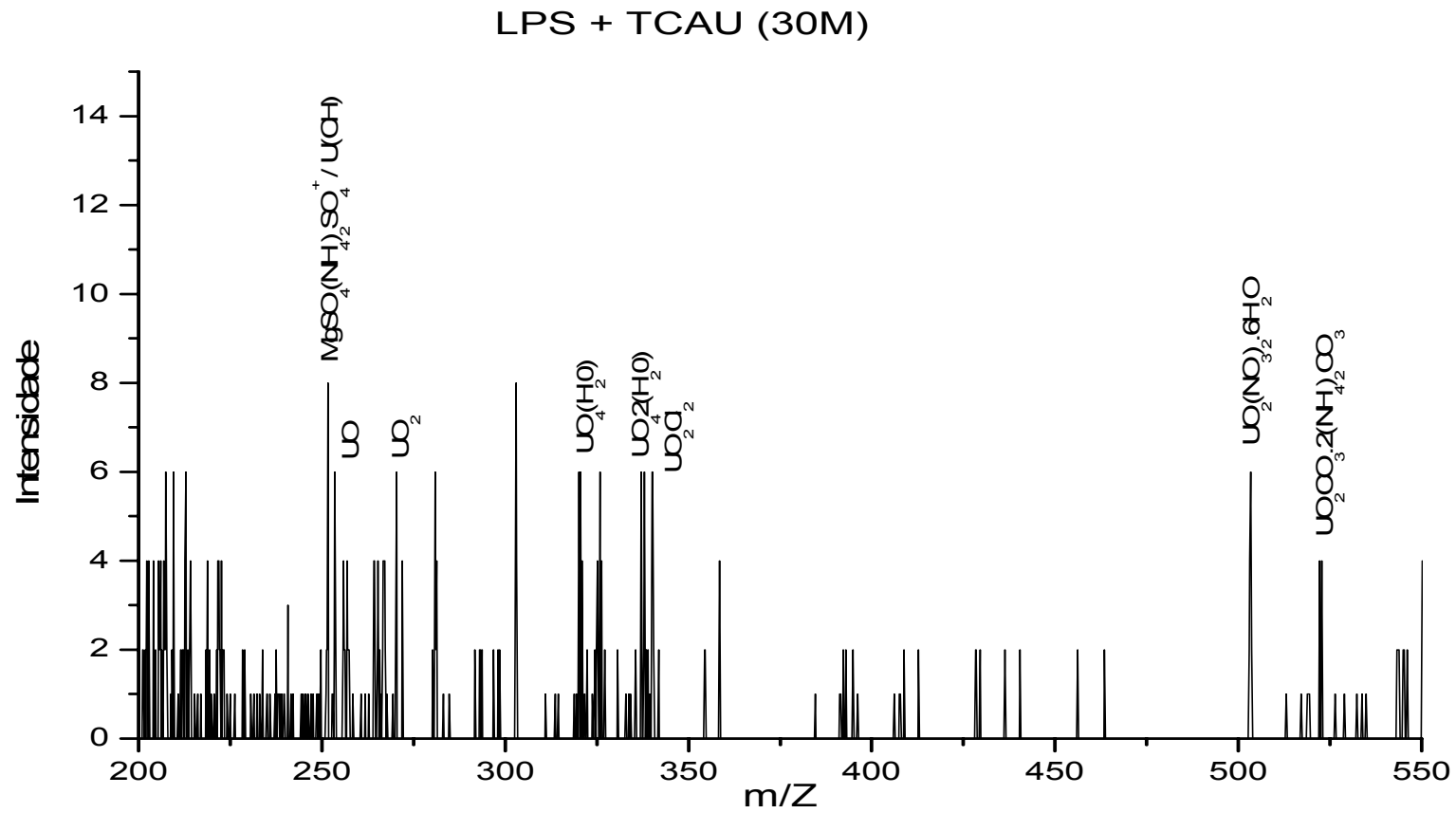


Figura 41 espectro positivo de LPS + TCAU – 30 minutos 200 ate 550 uma.

Os sais de sódio e potássio (NaCl^+ , KCl^+) identificados no espectro de massa são constituintes do LPS, assim como o acetato de sódio (CH_3COONa), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e o cloreto de cálcio (CaCl_2) também identificados no espectro de massa.

Na figura (42) um espectro é apresentado com destaque para a região de 200 a 550 u.m.a. Essa região é de especial interesse, podendo-se então identificar as linhas que correspondem aos íons UO^+ , UO_2^+ indicando a dissociação do TCAU na presença do LPS. Neste espectro a linha que corresponde a massa de $\text{MgSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$ indica que o TCAU está reagindo com os compostos presentes no LPS.

No espectro de massa foram identificadas as linhas que correspondem às massas do UO^+ , UO_2^+ , $\text{UO}_4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{UO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, UOCl_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ indicam que o TCAU se solubiliza no LPS e o U reage com seus componentes formando novos compostos descritos acima.

Estes resultados sugerem que é necessário um estudo sobre a toxicidade para avaliar os danos à saúde humana.