



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

Aplicação de técnicas analíticas de espectrometria de massas para análises de amostras de esfregaço (*swipe samples*) para fins de salvaguardas nucleares

CARINA CERRI LISBÔA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Reatores

Orientador:
Prof. Dr. Delvonei Alves de Andrade

São Paulo
2023

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

Aplicação de técnicas analíticas de espectrometria de massas para análises de amostras de esfregaço (*swipe samples*) para fins de salvaguardas nucleares

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CARINA CERRI LISBÔA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Reatores

Orientador:
Prof. Dr. Delvonei Alves de Andrade

São Paulo

2023

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

Como citar:

LISBÔA, C. C. ***Aplicação de técnicas analíticas de espectrometria de massas para análises de amostras de esfregaço (swipe samples) para fins de salvaguardas nucleares.*** 2023. 164 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Ficha catalográfica elaborada pelo sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
Com os dados fornecidos pelo autor.

Lisbôa, Carina Cerri
Aplicação de técnicas analíticas de espectrometria de massas para análises de amostras de esfregaço (*swipe samples*) para fins de salvaguardas nucleares / Carina Cerri Lisbôa. Orientador Delvonei Alves de Andrade. São Paulo, 2023. 164 p.

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

1. Salvaguardas nucleares. 2. Urânio. 3. Amostra ambiental. 4. Espectrometria de massas. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: CARINA CERRI LISBÔA

Título: Aplicação de técnicas analíticas de espectrometria de massas para análises de amostras de esfregaço (*swipe samples*) para fins de salvaguardas nucleares

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear - Reatores.

Data: 14/02/2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Delvonei Alves de Andrade

Instituição: IPEN/USP

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Marco Antonio Saraiva Marzo

Instituição: ABACC

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Douglas Alves Cassiano

Instituição: UFAB

Julgamento: Aprovada

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Antonio Carlos Cerri e Maria Fernanda Ferreira Cerri, e às minhas irmãs Camila de Fátima Ferreira Cerri e Carla Fernanda Ferreira Cerri, por todo amor e por toda educação que formaram a minha base como ser humano e me permitiram alcançar diversas realizações pessoais e profissionais.

Ao meu esposo Rodrigo Lisbôa, por sempre me apoiar e acreditar no meu potencial.

Aos meus filhos, Caio Cerri Lisbôa e Davi Cerri Lisbôa, por me transmitirem o amor necessário para que eu possa buscar conquistas das quais eles se orgulharão quando crescerem.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, Senhor da minha vida, a quem agradeço por tudo o que tenho e tudo o que sou.

À Marinha do Brasil, por me conceder essa oportunidade de aprimoramento técnico-profissional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Delvonei Alves de Andrade, que desde a nossa primeira conversa sobre o Curso de Mestrado se demonstrou disposto a me orientar e a me motivar nessa trajetória.

Ao Dr. Olívio Pereira de Oliveira Júnior, pela sua notória contribuição técnica no desenvolvimento desse trabalho.

À Dra. Simone Maria Costa Lima Gioia, não somente pelas análises realizadas no Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido, mas por toda sua reconhecida participação no desenvolvimento desse trabalho e por sua paciência em transmitir seus conhecimentos.

À Ma. Dulce Maria Daher, pela ajuda na coleta das amostras e por gentilmente dividir sua sala comigo durante o período de realização desse trabalho.

À Empregada Amazul Márcia Regina Pinheiro Pereira, pelas medições realizadas no Espectrômetro de Massas por Termoionização.

À Dra. Elita Urano de Carvalho Frajndlic, pela disponibilidade de ceder as instalações do Centro do Combustível Nuclear para coleta de amostras.

Ao Capitão de Mar e Guerra Mario Alves dos Santos Junior, pela orientação sobre a definição do tema dessa Dissertação.

Ao Capitão de Corveta Gabriel Giannini De Cunto, por garantir todo o suporte necessário para conclusão desse Curso.

À Terceiro-Sargento Ilane Viana de Paula e a Ma. Inez Cristina de Oliveira Marques, pelo auxílio nas atividades laboratoriais.

Aos colegas da Marinha, que sempre estiveram me apoiando e me encorajando durante essa jornada.

A toda minha família: esposo, filhos, pai, mãe, irmãs, cunhada, cunhados, sogro, sogra, sobrinhos e sobrinhas, por me proporcionarem o alicerce necessário para a realização desse trabalho.

RESUMO

LISBÔA, C. C. **Aplicação de técnicas analíticas de espectrometria de massas para análises de amostras de esfregaço (*swipe samples*) para fins de salvaguardas nucleares.** 2023. 164 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A possibilidade de detecção de materiais e atividades nucleares não declaradas por meio de análises de amostras ambientais por esfregaço (*swipe samples*) tornou-se uma importante ferramenta de salvaguardas da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) desde 1996. O objetivo desse estudo foi o de verificar a aplicabilidade de uma metodologia para análise em massa deste tipo de amostra, consistindo basicamente nas seguintes etapas: decomposição das amostras por incineração, digestão ácida do resíduo da incineração, separação química do urânio por cromatografia de troca iônica e medições da quantidade e da composição isotópica de urânio por espectrometria de massas. As medidas do teor total de urânio foram realizadas pela técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e as medidas de composição isotópica foram realizadas pelas técnicas de ICP-MS e de espectrometria de massas por termoionização (TIMS). Além da validação da metodologia adotada realizada através da avaliação de parâmetros de desempenho, a comparação entre os resultados de composição isotópica entre as duas técnicas de espectrometria de massas empregadas corroborou ainda mais para a confiabilidade dos resultados. O resultado médio da quantidade de urânio presente nas amostras de branco de processo foi de $(0,1113 \pm 0,0205)$ ng, e, portanto, não demonstrou uma contaminação notável no local de trabalho, embora a metodologia não tenha sido realizada em um ambiente laboratorial com classificação de sala limpa. As análises de amostras de branco de esfregaço permitiram verificar a quantidade e a composição isotópica do urânio presente naturalmente no material do filtro de algodão no qual as amostras são coletadas; a quantidade obtida de $(2,747 \pm 0,096)$ ng está dentro do intervalo especificado pela AIEA e a razão obtida de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ de $(0,007841 \pm 0,000142)$ está próxima da encontrada na natureza. A verificação da adequabilidade da metodologia adotada foi realizada através das análises de amostras simuladas preparadas com material de referência certificado e apresentaram uma exatidão da ordem de 4% para as medições do teor de urânio e uma exatidão inferior a 1% para as medições da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$. Por fim, a coleta e a análise de amostras reais permitiram a aplicação prática da metodologia adotada.

Palavras-chave: salvaguardas nucleares; amostra ambiental; urânio; espectrometria de massas.

ABSTRACT

LISBÔA, C. C. **Analytical mass spectrometry techniques applications for the analysis of swipe samples for nuclear safeguard purposes.** 2023. 152 p. Dissertation (Master in Nuclear Technology) - Institute of Energy and Nuclear Research - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The possibility of detecting undeclared nuclear materials and activities through environmental swipe samples analysis has become an important safeguards tool for the International Atomic Energy Agency (IAEA) since 1996. The goal of this study was to verify a methodology applicability for bulk analysis of this type of sample, basically consisted of the following steps: samples decomposition by incineration, acid digestion of the incineration residue, chemical separation of uranium by ion exchange chromatography and uranium total amount and isotopic composition measurements by mass spectrometry. Measurements of total uranium content were performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and measurements of isotopic composition were performed by ICP-MS and by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). Besides the validation of the adopted methodology through the evaluation of performance parameters, comparison of isotopic composition results between the two mass spectrometry techniques employed proved the methodology's reliability. The average result of the uranium amount present in the process blank samples was (0.1113 ± 0.0205) ng; this result did not reveal a notable contamination in the workplace, although the methodology was not carried out in a laboratory with a clean room classification. The analysis of swipe blank samples allowed the verification of the amount and the isotopic composition of the uranium naturally present in the cotton filter material, in which the sample is collected; the amount of (2.747 ± 0.096) ng is within the range specified by the IAEA and the isotopic ratio $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ of (0.007841 ± 0.000142) is close to natural uranium. The appropriateness of the employed methodology was carried out through the analysis of simulated samples prepared with certified reference material and showed an accuracy of about 4% for uranium amount measurements and an accuracy of less than 1% for isotopic ratio $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ measurements. Finally, the analysis of real samples allowed the practical application of the methodology.

Key words: nuclear safeguards; swipe samples; uranium; mass spectrometry

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|--|---------------|
| Tabela 1 - Composição isotópica do urânio natural..... | 32 |
| Tabela 2 - Técnicas analíticas para medição de amostras ambientais por esfregaço para fins de salvaguardas nucleares | 59 |
| Tabela 3 - Relação de laboratórios participantes do programa desenvolvido pela ABACC com assistência do DOE | 82 |
| Tabela 4 - Parâmetros de desempenho para validação de um procedimento de medição | 91 |
| Tabela 5 - Definições envolvidas para classificação do tipo de fonte de incerteza e obtenção da incerteza padrão | 96 |
| Tabela 6 - Requisitos de desempenho analítico de medições em amostras ambientais..... | 98 |
| Tabela 7 - Descrição dos sistemas que compõem o espectrômetro de massas <i>iCAP Qc</i> | 100 |
| Tabela 8 - Descrição dos sistemas que compõem o espectrômetro de massas <i>Triton Plus</i> ... | 101 |
| Tabela 9 - Descrição das etapas e adições envolvidas na separação do urânio com resina <i>UTEVA</i> [®] 100-150 µm | 106 |
| Tabela 10 - Principais parâmetros instrumentais para realização das análises no ICP-MS... | 109 |
| Tabela 11 - Definição da quantidade de urânio que se deseja medir em cada tipo de amostra | 114 |
| Tabela 12 - Expressões para combinação de incerteza (propagação de erros)..... | 121 |
| Tabela 13 - Classificação das fontes de incerteza consideradas nas medições da concentração de urânio..... | 122 |
| Tabela 14 - Classificação das fontes de incerteza consideradas nas medições da razão isotópica de urânio | 125 |
| Tabela 15 - Análises realizadas para cada tipo de amostra..... | 127 |
| Tabela 16 - Detalhamento dos lotes de análise por ICP-MS | 127 |
| Tabela 17 - Detalhamento do lote de análise por TIMS | 128 |
| Tabela 18 - Valores de concentração de urânio medido e esperado do MRC NBL 112-A com seu respectivo resultado de tendência de medição..... | 131 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 19 - Valores da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medidos e certificados dos MRCs utilizados para o cálculo do fator de discriminação de massas no ICP-MS | 132 |
| Tabela 20 - Valores da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medidos e certificados do MRC utilizado para o cálculo do fator de discriminação de massas no TIMS..... | 132 |
| Tabela 21 - Valores de referência do fator de discriminação de massas para medições da razão $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ | 133 |
| Tabela 22 - Parâmetros de desempenho avaliados para as medições de concentração de urânio por ICP-MS..... | 134 |
| Tabela 23 - Conversão dos valores do limite de quantificação de concentração para massa | 134 |
| Tabela 24 - Valores das quantidades de urânio medidos e inseridos artificialmente nas amostras simuladas com seus respectivos fatores de recuperação do analito..... | 136 |
| Tabela 25 - Parâmetros de desempenho avaliados para as medições de razão isotópica de urânio pela técnica de ICP-MS | 137 |
| Tabela 26 - Valores das intensidades medidas para os isótopos U-235 e U-238 nas amostras simuladas e de branco de esfregaço com suas respectivas razões isotópicas corrigidas e comparadas com o valor certificado do MRC NBL U010 | 138 |
| Tabela 27 - Parâmetros de desempenho avaliado para as medições de razão isotópica de urânio pela técnica TIMS..... | 138 |
| Tabela 28 - Resultados da quantidade de urânio obtida nas amostras de branco de processo | 141 |
| Tabela 29 - Valores de referência de quantidade de urânio em brancos de processo | 141 |
| Tabela 30 - Resultados da quantidade de urânio obtida nas amostras de branco de esfregaço | 142 |
| Tabela 31 - Valores de referência de quantidade de urânio em brancos de esfregaço | 143 |
| Tabela 32 - Resultados obtidos das razões isotópicas de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ para os brancos de esfregaço | 143 |
| Tabela 33 - Incertezas expandidas relativas obtidas nas medições do teor de urânio nas amostras simuladas | 146 |
| Tabela 34 - Incertezas expandidas relativas obtidas nas medições da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ nas amostras simuladas..... | 147 |
| Tabela 35 - Resultados da quantidade de urânio obtida nas amostras reais | 149 |

Tabela 36 - Resultados da composição isotópica das amostras reais obtidos pela técnica de ICP-MS 150

Tabela 37 - Resultados da composição isotópica das amostras reais obtidos pela técnica de TIMS 150

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|---|---------------|
| Figura 1 - Comparativo entre a quantidade de combustível empregada e a quantidade de dióxido de carbono emitida em diferentes fontes de produção de energia | 26 |
| Figura 2 - Participação de cada tipo de fonte de energia na produção de eletricidade mundial nas últimas décadas | 27 |
| Figura 3 - Linha do tempo com principais fatos sobre o desenvolvimento da tecnologia da reação de fissão do urânio | 29 |
| Figura 4 - Capa da Revista Time após explosão da bomba atômica em Hiroshima | 30 |
| Figura 5 - Sequência histórica dos cinco primeiros países que alcançaram a capacitação para fabricação de armas nucleares | 31 |
| Figura 6 - Aplicações do combustível nuclear de acordo com os teores de enriquecimento do urânio | 33 |
| Figura 7 - Processos do ciclo do combustível nuclear | 34 |
| Figura 8 - Linha do tempo com principais fatos sobre o histórico que antecedeu a criação da AIEA | 39 |
| Figura 9 - Principais áreas de trabalho da AIEA | 40 |
| Figura 10 - Processos fundamentais para implementação das salvaguardas pela AIEA | 41 |
| Figura 11 - Situação atual dos acordos de salvaguardas celebrados com a AIEA | 46 |
| Figura 12 - Medidas de fortalecimento de salvaguardas previstas no Protocolo Adicional | 50 |
| Figura 13 - Principais marcos na evolução histórica dos acordos de salvaguardas | 51 |
| Figura 14 - Kit para a coleta de amostras ambientais utilizado pelos inspetores da AIEA | 55 |
| Figura 15 - Etapas do processo de amostragem ambiental | 56 |
| Figura 16 - Representação simplificada do espectrógrafo de massas parabólico de Thomson | 61 |
| Figura 17 - Espectrômetro de massas de Dempster | 62 |
| Figura 18 - Espectrômetro de Massas de Aston | 63 |
| Figura 19 - Esquema simplificado de um espectrômetro de massas com geometria Nier-Johnson | 65 |

| | |
|---|-----|
| Figura 20 - Analisador do tipo quadrupolo..... | 66 |
| Figura 21 - Componentes básicos de um espectrômetro de massas | 67 |
| Figura 22 - Espectro de massas da molécula C ₉ H ₁₈ O..... | 68 |
| Figura 23 - Componentes básicos de um espectrômetro de massas com suas possíveis configurações..... | 69 |
| Figura 24 - Espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido | 70 |
| Figura 25 - Diagrama esquemático de um ICP-MS..... | 71 |
| Figura 26 - Espectrômetro de massas por termoionização | 73 |
| Figura 27 - Processo de ionização de um TIMS | 73 |
| Figura 28 - Fluxograma simplificado dos procedimentos envolvidos na análise do esfregaço em sua totalidade..... | 76 |
| Figura 29 - Pilares da Metrologia | 89 |
| Figura 30 - Etapas para validação de um procedimento de medição..... | 92 |
| Figura 31 - Etapas para estimativa da incerteza de medição | 93 |
| Figura 32 - Diagrama de causa e efeito universal e genérico para identificação das fontes de incerteza em um processo de medição..... | 95 |
| Figura 33 - Tubo com tampa <i>DigiTUBE</i> [®] de 50 mL e sua placa de polipropileno no formato de vidro de relógio | 102 |
| Figura 34 - Fluxograma resumido das etapas realizadas para preparação das amostras | 104 |
| Figura 35 - Detalhe do esfregaço dobrado acomodado no interior do cadinho de platina | 105 |
| Figura 36 - Adições envolvidas na separação do urânio com resina <i>UTEVA</i> [®] 100 - 150 µm | 107 |
| Figura 37 - Diagrama de causa e efeito para as fontes de incerteza consideradas nas medições da concentração de urânio..... | 122 |
| Figura 38 - Diagrama de causa e efeito para as fontes de incerteza consideradas nas medições da razão isotópica de urânio..... | 125 |
| Figura 39 - Curva de calibração para as amostras BP-1, BE-1 e BE-2 (Lote 1) | 128 |
| Figura 40 - Curva de calibração para as amostras BE-3, AS-1, AS-2 e AS-3 (Lote 2)..... | 129 |

| | |
|---|-----|
| Figura 41 - Curva de calibração para as amostras BP-2, BP-3, BE-4 e AS-4 (Lote 3) | 129 |
| Figura 42 - Curva de calibração para a amostra BE-5 (Lote 4)..... | 130 |
| Figura 43 - Curva de calibração para as amostras AR-1 e AR-2 (Lote 5)..... | 130 |
| Figura 44 - Ascendência da quantidade de urânio em amostras de branco | 144 |
| Figura 45 - Fluxograma das etapas efetuadas pelo CECON para produção do combustível nuclear de U_3Si_2-Al | 148 |

LISTA DE ABREVIATURAS

ABACC - Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares

AIEA - Agência Internacional de Energia Atômica

ARN - Autoridade Regulatória Nuclear

AS - Espectrometria Alfa

AVLIS - *Atomic Vapor Laser Isotope Separation*

CALUTRON - *California University Cyclotron*

CECON - Centro do Combustível Nuclear

CNEA - Comissão Nacional de Energia Atômica

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

CSA - *Comprehensive Safeguards Agreements*

CTMSP - Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

DAAP - *Diamyl Amylphosphonate*

DDNM - Diretoria de Desenvolvimento Nuclear da Marinha

DOE - *Department of Energy*

DPR - Desvio Padrão Relativo

DPRK - *Democratic People's Republic of Korea*

DUA - Diuranato de Amônio

ECAS - *Enhancing Capabilities of the Safeguards Analytical Service*

ESL - *Environmental Sample Laboratory*

EURACHEM - *Analytical Chemistry in Europe*

EURATOM - *European Atomic Energy Community*

FMD - Fator de Discriminação de Massas

FT-TIMS - Análise de Traços de Fissão por Espectrometria de Massas por Termoionização

GUM - *Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*

HEPA - *High Efficiency Particulate Arrestance*

HEU - *High Enriched Uranium*

HR-ICP-MS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido de Alta Resolução

HRGS - Espectrometria Gama de Alta Resolução

IADA - *International Atomic Development Authority*

ICP-MS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido

ICP-SFMS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido de Setor Magnético

IDMS - Espectrometria de Massas de Diluição Isotópica

INFCIRC - Informativo Circular

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IRD - Instituto de Radioproteção e Dosimetria

IRMM - *Institute for Reference Materials and Measurements*

ISO - *International Organization for Standardization*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LA-ICP-MS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido com sistema de Ablação a Laser acoplado

LEU - *Low Enriched Uranium*

LLNL - *Lawrence Livermore National Laboratory*

MC-ICP-MS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido com Coletores Múltiplos

MEV-EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia

MLIS - *Molecular Laser Isotope Separation*

MRC - Material de Referência Certificado

MRS - Espectroscopia Micro Raman

NBL - *New Brunswick Laboratory*

NML - *Nuclear Material Laboratory*

NNWS - *Non Nuclear Weapon States*

NWAL - *Network of Analytical Laboratories*

NWS - *Nuclear Weapon States*

ONU - Organização das Nações Unidas

ORNL - *Oak Ridge National Laboratory*

PFA - Poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter)

PNNL - *Pacific Northwest National Laboratory*

SAL - *Safeguards Analytical Laboratory*

SCCC - Sistema Comum de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares

SI - Sistema Internacional de Unidades

SIMS - Espectrometria de Massas de Íons Secundários

SQP - *Small Quantities Protocols*

SSB - *Sample Standard Bracketing*

TEM-EDS - Microscopia Eletrônica de Transmissão com Espectroscopia por Dispersão de Energia

TIMS - Espectrometria de Massas por Termoionização

TNP - Tratado de Não Proliferação

UNAEC - *United Nations Atomic Energy Commission*

VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia

VOA - *Voluntary Offer Agreement*

XRF - Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 19 |
| 1.1 Objetivos | 23 |
| 1.1.1 Objetivo geral..... | 23 |
| 1.1.2 Objetivos específicos | 23 |
| 1.2 Justificativa..... | 24 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 2.1 A dualidade da tecnologia nuclear | 25 |
| 2.2 O desenvolvimento da tecnologia nuclear..... | 28 |
| 2.3 O urânio como combustível nuclear..... | 32 |
| 2.4 O ciclo do combustível nuclear | 34 |
| 2.5 A Agência Internacional de Energia Atômica..... | 37 |
| 2.6 As salvaguardas nucleares internacionais | 40 |
| 2.6.1 Os acordos de salvaguardas | 43 |
| 2.6.2 As salvaguardas no Brasil..... | 51 |
| 2.7 As amostras ambientais por esfregaço..... | 52 |
| 2.7.1 Informações extraídas a partir das análises de amostras ambientais por esfregaço..... | 57 |
| 2.8 A espectrometria de massas | 60 |
| 2.8.1 O espectrômetro de massas | 67 |
| 2.8.2 A espectrometria de massas com fonte de plasma induzido..... | 70 |
| 2.8.3 A espectrometria de massas por termoionização | 72 |
| 2.8.4 Comparação entre o ICP-MS e o TIMS..... | 74 |
| 2.9 Metodologias de preparação de amostras ambientais por esfregaço..... | 75 |
| 2.10 Os laboratórios analíticos da AIEA | 77 |
| 2.11 A capacitação do Brasil para realização de análises em amostras ambientais para fins de salvaguardas nucleares..... | 81 |
| 2.12 Trabalhos realizados ao redor do mundo em análises de amostras ambientais por esfregaço para fins de salvaguardas nucleares..... | 85 |
| 2.13 A importância da aplicação de conceitos metrológicos nas medições de amostras ambientais para fins de salvaguardas nucleares | 88 |
| 2.13.1 Rastreabilidade..... | 89 |
| 2.13.2 Validação | 90 |
| 2.13.3 Incerteza de medição..... | 92 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 99 |
| 3.1 Descrição da infraestrutura laboratorial..... | 99 |

| | |
|---|------------|
| 3.1.1 Equipamentos..... | 100 |
| 3.1.2 Materiais de laboratório | 101 |
| 3.1.3 Reagentes e materiais de referência certificados | 102 |
| 3.2 Amostras | 103 |
| 3.3 Metodologia de preparação das amostras | 104 |
| 3.4 Metodologia de análise das amostras no ICP-MS..... | 108 |
| 3.5 Metodologia de análise das amostras no TIMS..... | 109 |
| 3.6 Procedimentos de limpeza dos materiais de laboratório..... | 110 |
| 3.6.1 Limpeza do cadinho de platina | 110 |
| 3.6.2 Limpeza de outros materiais de laboratório..... | 111 |
| 4 TRATAMENTO DOS DADOS | 112 |
| 4.1 Medições de concentração de urânio..... | 112 |
| 4.1.1 Tendência de medição (<i>bias</i>) | 112 |
| 4.1.2 Conversão da medição de concentração para quantidade de urânio..... | 113 |
| 4.2 Medições da composição isotópica de urânio | 114 |
| 4.2.1 Fator de discriminação de massas..... | 115 |
| 4.3 Parâmetros de desempenho avaliados para validação da metodologia adotada | 117 |
| 4.3.1 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições da concentração de urânio pela técnica de ICP-MS | 117 |
| 4.3.2 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ pelas técnicas de ICP-MS e TIMS..... | 120 |
| 4.4 Incerteza de Medição..... | 120 |
| 4.4.1 Estimativa da incerteza dos resultados de quantidade de urânio | 121 |
| 4.4.2 Estimativa da incerteza dos resultados da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ | 124 |
| 4.4.3 Estimativa da incerteza da média dos resultados obtidos | 125 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 127 |
| 5.1 Curvas de calibração do ICP-MS..... | 128 |
| 5.2 Tendência de medição para as medições de concentração por ICP-MS..... | 131 |
| 5.3 Fator de discriminação de massas | 131 |
| 5.4 Parâmetros de desempenho avaliados para validação da metodologia adotada | 133 |
| 5.4.1 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições de concentração de urânio pela técnica de ICP-MS | 133 |
| 5.4.2 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições de razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ pelas técnicas de ICP-MS e TIMS..... | 137 |
| 5.5 Amostras de branco | 139 |
| 5.5.1 Branco de processo | 139 |

| | |
|--|------------|
| 5.5.2 Branco de esfregação..... | 142 |
| 5.5.3 Branco de ácido da matriz e branco da coluna de separação / purificação..... | 144 |
| 5.6 Amostras simuladas | 145 |
| 5.7 Amostras reais | 147 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 152 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 154 |

1 INTRODUÇÃO

A publicação por Otto Hahn e Fritz Strassman da reação de fissão do urânio no final da década de 30 foi a descoberta mais importante para a Física Nuclear [1]. Estes pesquisadores alemães observaram o aparecimento de dois elementos químicos mais leves após o bombardeamento de átomos de urânio com nêutrons [2-3].

A partir de então, os austríacos Lise Meitner e Otto Frisch demonstraram experimentalmente a grande quantidade de energia gerada por esse tipo de reação nuclear, o que despertou grande interesse na comunidade científica [3].

No entanto, o cenário mundial era de guerra iminente, tendo se concretizado com o início da Segunda Guerra Mundial em setembro de 1939. Dessa forma, os líderes políticos das grandes potências econômicas da época se viram obrigados a investir no desenvolvimento da tecnologia nuclear para fins militares e iniciou-se uma disputa para determinar quem seria o primeiro país a produzir uma arma nuclear [3].

Os Estados Unidos impuseram grandes esforços nas atividades científicas com o objetivo de empregar a tecnologia nuclear em artefatos explosivos. Através do Projeto *Manhattan*, foram bem-sucedidos neste propósito e no ano de 1945 lideraram essa disputa com a explosão de três bombas nucleares:

- 1) bomba teste conhecida como *Trinity* em 16 de julho de 1945 no deserto do estado do Novo México;
- 2) bomba conhecida como *Little Boy* em 06 de agosto de 1945 na cidade de Hiroshima no Japão; e
- 3) bomba conhecida como *Fat Man* em 09 de agosto de 1945, também no Japão, na cidade de Nagasaki [2].

As explosões das duas bombas atômicas em solo japonês levaram à rendição do Japão e puseram um fim na Segunda Guerra Mundial em 2 de setembro de 1945. Porém, ainda neste mesmo ano, foi iniciada a Guerra Fria: uma disputa ideológica entre o capitalismo americano e o socialismo soviético que transcorreu com o objetivo de ampliar as áreas de influências dessas duas grandes nações pelo mundo. Tal conflito se estendeu até a extinção da União Soviética em 1991 [3].

Neste contexto, iniciou-se um período em que outras grandes potências mundiais (União Soviética, Inglaterra, França e China) desenvolveram sua tecnologia nuclear para

fabricação de bombas atômicas e diversos testes nucleares foram realizados pelo mundo apenas para demonstração do poder bélico entre os países.

Após o domínio da tecnologia nuclear para fabricação de bombas de grande poder de destruição em massa, identificou-se a necessidade vital de controlar a proliferação da tecnologia nuclear e o uso de materiais físséis, sem prejudicar as oportunidades de aplicações civis pacíficas [4].

Mediante este cenário conturbado, o Presidente dos Estados Unidos da América, Dwight D. Eisenhower, propôs na Assembleia Geral das Nações Unidas, em 1953, o Programa “Átomos pela Paz” com o objetivo de promover o uso pacífico da energia nuclear e estabelecer uma cooperação entre os países detentores da tecnologia nuclear para impedir a propagação desta tecnologia em aplicações militares [5].

O Programa de Eisenhower acabou levando à criação da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) em 1957. Esta Agência foi estabelecida em resposta ao profundo temor mundial decorrente do domínio da tecnologia nuclear para fabricação de bombas com grande poder de destruição em massa [5].

De acordo com seu Estatuto, os principais objetivos da AIEA estabelecidos em seu Artigo II são:

- incentivar / ampliar a contribuição da energia nuclear em aplicações pacíficas; e
- supervisionar / controlar o uso da tecnologia nuclear visando impedir a proliferação de armamentos nucleares [5].

Para atingir seus objetivos estatutários, a AIEA institui acordos e procedimentos que estabelecem mecanismos de controle e contabilidade do material nuclear [2]. O conjunto de medidas técnicas aplicadas pela AIEA para certificação de que o material nuclear não seja desviado dos usos pacíficos é denominado de Salvaguardas [6].

Inicialmente, as salvaguardas da AIEA eram focadas na exatidão das informações de materiais nucleares declaradas pelos Estados signatários. No entanto, acontecimentos relevantes no início da década de 90 demonstraram que um regime de verificação eficaz também deveria se concentrar em possíveis materiais e atividades não declarados [3-4; 7-9].

Nesse contexto, a AIEA criou o “Programa 93 + 2” em 1993 com o objetivo de fortalecer o sistema de salvaguardas, tornando-o mais eficiente e eficaz e fornecendo também métodos para detectar atividades e materiais nucleares clandestinos. Suas propostas foram

apresentadas após dois anos de discussão entre um grupo formado por especialistas em salvaguardas da AIEA [3; 10].

De um modo geral, as principais propostas deste programa foram: coleta de amostras ambientais; maior acesso a informações sobre as atividades nucleares de um Estado; inspeções mais intensivas, incluindo acesso além de "pontos estratégicos" previamente acordados; acesso a qualquer instalação dentro do perímetro de uma instalação nuclear; e acesso a qualquer instalação relacionada com atividades nucleares, como os componentes de fabricação de plantas de enriquecimento [5]. Tais medidas foram parcialmente introduzidas no âmbito dos acordos de salvaguardas abrangentes (INFCIRC/153) e, de forma mais ampla e completa, com a adesão voluntária ao Protocolo Adicional de 1997 (INFCIRC/540) [4; 11].

A amostragem ambiental provou ser uma das mais fortes medidas de verificação técnica introduzidas para as salvaguardas da Agência. Trata-se de uma técnica poderosa para confirmar as atividades nucleares declaradas e detectar indícios de atividades nucleares não declaradas [9; 12-14].

A ideia de coleta e análise de amostras ambientais surgiu de inspeções realizadas no Iraque após a Guerra do Golfo em 1991, visto que algumas das instalações nucleares iraquianas estavam destruídas, pois haviam sofrido bombardeios durante a guerra. Nessa ocasião, os inspetores esfregaram filtros de algodão em itens da instalação danificada e puderam confirmar um programa clandestino de armas nucleares através da detecção de traços de elementos empregados na instalação antes de sua destruição [14-15].

A implementação bem-sucedida de amostragem ambiental no Iraque em 1991 levou ao seu uso mais amplo. Seguindo o contexto do Programa 93 + 2 para aumentar a eficácia e eficiência das salvaguardas, a AIEA começou a aplicar rotineiramente a metodologia de coleta e análise de amostras ambientais em instalações nucleares a partir de 1996 [11].

A aplicação da metodologia de coleta e análise de amostras ambientais é baseada no fato de que todo processo nuclear libera pequenas quantidades de material de processo para o meio ambiente [16-18]. Este material pode se depositar em equipamentos e superfícies dentro dos edifícios e pode ser transportado para fora e depositado na vegetação e no solo ou ser transportado para os sistemas de água [16-17].

Nesse sentido, uma amostra é retirada a fim de analisá-la em busca de traços de compostos químicos, elementos ou isótopos que possam servir como um indicador relevante para um propósito de verificação. Esse indicador pode ser idêntico ou parte de uma assinatura

característica que é criada pela atividade ou instalação que está sendo investigada, revelando informações e indicadores de atividades passadas e atuais em locais que manuseiam ou manusearam materiais nucleares [11; 19].

Para a realização de coletas de amostras ambientais em instalações nucleares, os inspetores esfregam filtros de algodão, com dimensões e composição padronizadas, sobre superfícies localizadas em diversos pontos da instalação, por isso tais amostras também são denominadas de esfregaços; e, no inglês: *swipe samples*.

Os principais indicadores para salvaguardas de materiais nucleares são a presença de urânio ou plutônio, pois possibilitam a associação do material a uma determinada atividade nuclear [20]. Embora a presença de urânio ou plutônio possa ser um achado significativo por si só, informações mais específicas, como a composição isotópica, são necessárias para caracterizar o material nuclear e relacioná-lo com atividades nucleares específicas [17]. As razões isotópicas destes elementos podem revelar informações sobre como o material foi irradiado, se processos de enriquecimento e reprocessamento são realizados na instalação e sobre o tempo desde a separação ou irradiação ocorrida [4].

Como essas amostras ambientais normalmente contêm apenas vestígios de materiais nucleares na faixa de nanogramas, instrumentação de laboratório especializada e requisitos rigorosos para preparação de amostras e controle de contaminação são necessários para obter resultados confiáveis [18; 21].

A espectrometria de massas se consolidou como a técnica mais empregada para medir concentrações e composições isotópicas de traços de elementos em função da precisão e exatidão dos resultados obtidos [22-23].

Existem duas abordagens principais de análise de amostras ambientais coletadas por esfregação: elas podem ser analisadas em sua totalidade (análise em massa) ou em partículas individuais [2; 18]. A análise em sua totalidade é uma técnica destrutiva que requer a dissolução completa do esfregação e é realizada para medição do teor e da composição isotópica média do elemento de interesse contido na amostra [3; 18]. Por outro lado, a análise de partículas é uma técnica não-destrutiva que envolve a medição de partículas individuais de modo a obter informações mais específicas da partícula analisada [3].

O método de preparação de amostras adotado no presente trabalho é o que faz a análise do esfregação em sua totalidade, também chamado de processo de digestão total ou análise em massa, já que o esfregação é totalmente digerido em uma solução ácida. Tal método

requer vários procedimentos que basicamente incluem a decomposição da amostra por incineração, dissolução ácida do resíduo da incineração, separação e purificação do analito de outros componentes e radionuclídeos presentes na amostra e, por fim, a medição por espectrometria de massas.

Por se tratar de medições analíticas altamente sensíveis e seletivas para detecção de traços e vestígios de materiais nucleares coletados no “meio ambiente”, as técnicas de espectrometria de massas de plasma com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e de espectrometria de massas por termoionização (TIMS) são as mais empregadas para realização das medições de concentrações e composições isotópicas [12; 24].

O ICP-MS é considerado uma das técnicas analíticas mais poderosas para a determinação da concentração total e da composição isotópica por apresentar um tempo reduzido de análise e uma excelente sensibilidade e precisão [25].

O TIMS é uma técnica bem estabelecida e reconhecida para medições de alta precisão e exatidão de razões isotópicas para uma ampla variedade de elementos em toda a tabela periódica [26]. Sua precisão é cerca de dez vezes superior quando comparada com a precisão obtida pelo ICP-MS [23].

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho foi o de verificar a aplicabilidade de uma metodologia analítica para a análise de concentração e composição isotópica de ultratraços de urânio em amostras ambientais por esfregaço usando as técnicas de espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e de espectrometria de massas por termoionização (TIMS) em um ambiente laboratorial convencional (sem classificação de sala limpa).

1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- Definir um procedimento para preparação da amostra ambiental por esfregaço para análise em massa por ICP-MS e TIMS;

- Conhecer a assinatura de fundo da infraestrutura laboratorial empregada através da análise de amostras de branco;
- Medir a concentração de urânio pela técnica de ICP-MS;
- Medir a razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ pelas técnicas de ICP-MS e TIMS;
- Avaliar o branco analítico da metodologia adotada;
- Validar a metodologia adotada através da análise de parâmetros de desempenho;
- Estimar as incertezas associadas às medições; e
- Comparar resultados entre as técnicas de ICP-MS e TIMS.

1.2 Justificativa

A capacitação na tecnologia de análise de amostras ambientais por esfregaço é relevante para o Brasil por ser um país que já domina todas as etapas do ciclo do combustível nuclear. Tal feito viabilizará a identificação e a quantificação de materiais nucleares presentes em níveis de ultratraços nas amostras coletadas dentro ou fora de instalações nucleares.

O domínio dessa tecnologia permitirá a confrontação, com o mesmo nível de conhecimento e técnica, de resultados obtidos nas análises de amostras ambientais coletadas nas instalações nucleares brasileiras durante as inspeções de salvaguardas realizadas pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e pela Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares (ABACC).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A dualidade da tecnologia nuclear

O principal objetivo da tecnologia nuclear é o de contribuir para o desenvolvimento e a qualidade de vida da humanidade através da sua aplicação pacífica em diversas áreas, tais como a medicina, a indústria, a agricultura e a geração de energia elétrica. Contudo, esta tecnologia também possui aplicações não pacíficas, podendo ser usada em armamentos de destruição em massa (bombas nucleares) e em munições e projéteis, permitindo que esses penetrem no aço blindado de veículos militares, uma vez que o material nuclear é caracterizado por uma densidade extremamente elevada.

Os grandes benefícios do emprego da tecnologia nuclear precisam ser melhor divulgados para a sociedade. O avanço da tecnologia nuclear tem possibilitado a execução de tarefas que não podem ser realizadas por meios convencionais e grandes progressos nos diversos campos da atividade humana têm surgido [27].

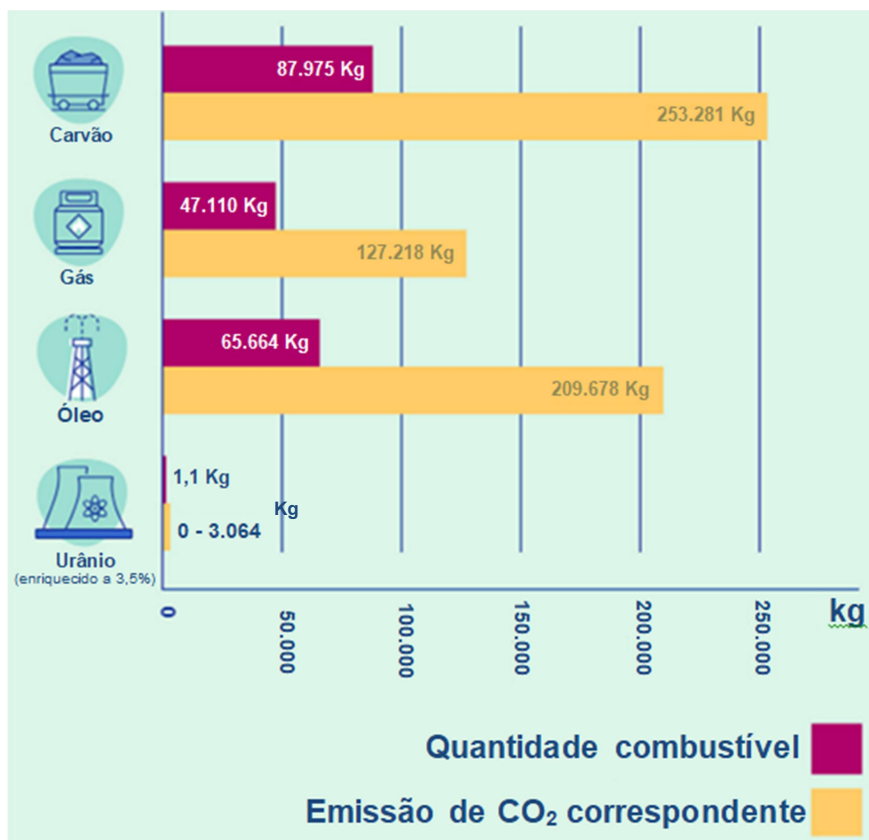
Na medicina, os radioisótopos são usados em diagnósticos e em terapias para destruição de células cancerígenas; além disso, fontes radioativas são empregadas na esterilização de material farmacêutico descartável [27].

Na agricultura, alguns exemplos que podem ser citados são o uso de traçadores radioativos para acompanhamento do metabolismo das plantas e a irradiação empregada para conservação de produtos agrícolas [27].

Na indústria, a radiografia de peças metálicas para a verificação de defeitos e rachaduras, auxiliando no controle de qualidade, é um exemplo de aplicação de tal tecnologia [27].

Já na produção de energia elétrica por usinas nucleares, a quantidade de combustível empregada é muito inferior quando comparada com o combustível de fontes de energia não renováveis [28]. Além disso, a geração de energia nuclear reduz drasticamente as emissões de carbono, o que diminui o impacto no aquecimento global [29]. Os comparativos entre a quantidade de combustível empregado e a quantidade de dióxido de carbono emitida em diferentes fontes de produção de energia podem ser visualizados na Figura 1.

Figura 1 - Comparativo entre a quantidade de combustível empregada e a quantidade de dióxido de carbono emitida em diferentes fontes de produção de energia



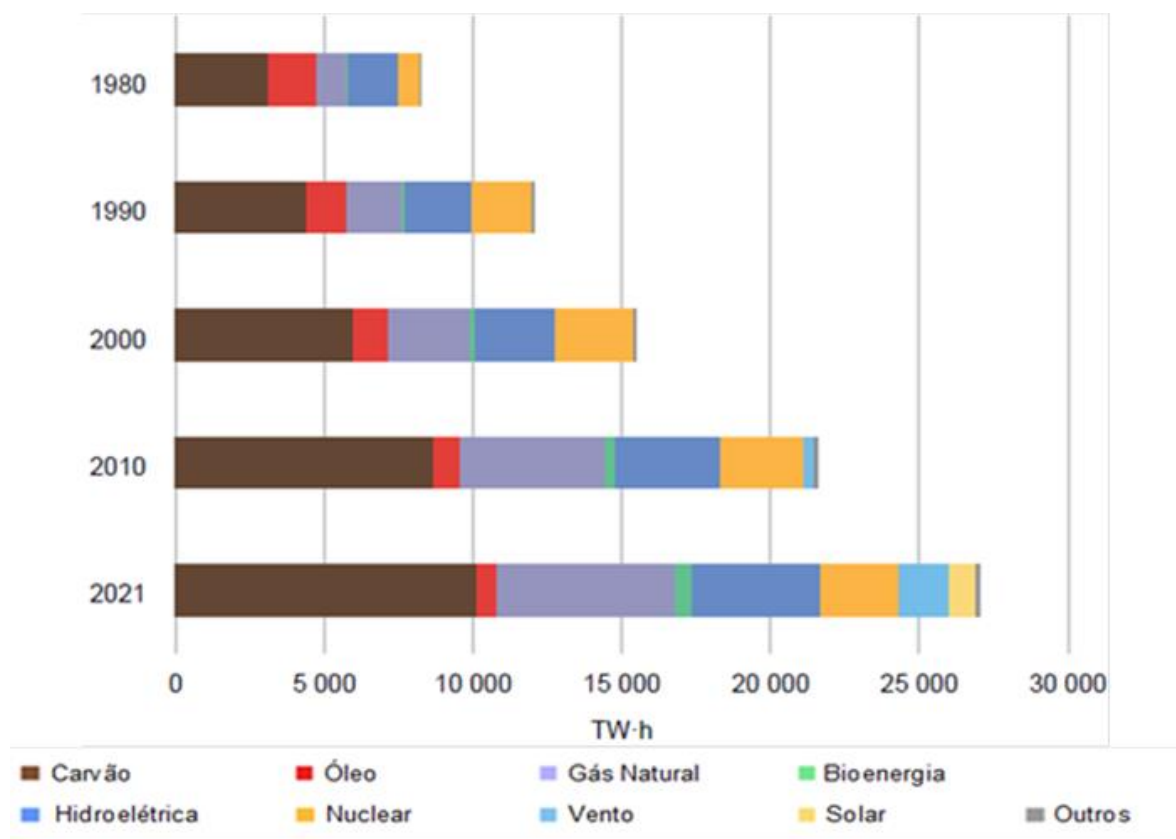
Fonte: adaptado de [30]

Dessa forma, pode-se verificar que a energia nuclear possui uma excelente relação de custo-benefício quando se trata de quantidade de energia produzida e preservação do meio ambiente [29].

A participação de cada tipo de fonte de energia na produção de eletricidade mundial nas últimas décadas pode ser visualizada na Figura 2. Apesar do aumento na participação combinada da fonte nuclear, do gás natural e de outras fontes renováveis, o carvão continua a ser a fonte dominante e teve uma participação de cerca de 36% em 2021 [31].

De acordo com dados da AIEA, a energia nuclear contribuiu com cerca de 10% da produção global de eletricidade em 2021. Esta produção foi oriunda de 437 reatores nucleares operacionais com uma capacidade total de produção instalada de 389,5 GW(e) [31].

Figura 2 - Participação de cada tipo de fonte de energia na produção de eletricidade mundial nas últimas décadas



Fonte: adaptado de [31]

Até 2050, o consumo final global de energia deverá aumentar em cerca de 30% e a produção de eletricidade deverá dobrar [31]. O aumento da demanda energética, o esgotamento de fontes de energia não renováveis, a preocupação com o meio ambiente e a dependência de fatores naturais (necessidade de chuva, sol ou vento) de algumas fontes de energia são fatos condutores para a expansão do emprego da energia nuclear, que pode então ser vista como a solução para o problema energético do mundo.

No entanto, acidentes ocorridos em centrais nucleares, como os de Chernobyl e Fukushima, o uso militar dos materiais nucleares para fabricação de dispositivos de destruição em massa e a geração de rejeitos radioativos, que devem ser armazenados em locais apropriados por um longo período de tempo, são motivos de polêmica e trazem uma imagem negativa na aplicação da tecnologia nuclear [29].

A dualidade de propósitos (construtivos e destrutivos) da tecnologia nuclear é característica importante na história do desenvolvimento desta tecnologia, conforme pode ser verificada na sequência de fatos narrados abaixo.

2.2 O desenvolvimento da tecnologia nuclear

Nas décadas de 1920 e 1930, os principais pesquisadores físicos e químicos do mundo foram aos poucos desvendando a estrutura dos elementos e a dinâmica de seus núcleos e das partículas subatômicas [5].

Enrico Fermi descobriu os elementos transurânicos ao trabalhar com a irradiação de diversos elementos com nêutrons, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de 1938 [2].

Logo em seguida, no final de 1938 / começo de 1939, os químicos alemães Otto Hahn e Fritz Strassman publicaram o descobrimento de um novo tipo de reação nuclear: a fissão [5]. Eles observaram o aparecimento de dois elementos químicos mais leves após o bombardeamento de átomos de urânio com nêutrons [2-3].

Otto Hahn comunicou sua descoberta para sua colega de trabalho, a física austríaca Lise Meitner. Ela e seu sobrinho, Otto Frisch, demonstraram experimentalmente que a reação de fissão do urânio liberava uma grande quantidade de energia, o que despertou grande interesse por parte da comunidade científica [1; 5].

Algumas semanas depois dos experimentos de Meitner e Frisch, o físico húngaro Leo Szilard mostrou que a reação de fissão do urânio emite cerca de dois nêutrons e um nêutron liberado por esse processo pode colidir com outro núcleo do átomo de urânio fissil [5; 28]. Sendo assim, verificou-se a possibilidade de uma reação de fissão autossustentável.

Em maio de 1939, o grupo de cientistas formado pelos franceses Jean e Irène Joliot-Curie, pelo austro-húngaro Hans Halban e pelo polonês Leo Kowarski repetiu o experimento de Szilard e patenteou a produção de energia nuclear [5]. A partir de então, ambas as potenciais aplicações da energia nuclear, militar e civil começaram a se desenrolar ao mesmo tempo [5].

No entanto, nesta época o mundo estava à beira de uma guerra que acabou se consolidando em setembro 1939, e foram, portanto, as possibilidades militares da energia nuclear que induziram os principais políticos a impulsionarem o desenvolvimento da energia nuclear [28; 32]. Isso levou a uma disputa entre as grandes potências para ver quem seria a primeira a atingir o objetivo de desenvolver uma bomba atômica [28; 32].

Nessa época, como muitos outros cientistas judeus, Albert Einstein emigrou para os Estados Unidos para escapar do nazismo alemão [5]. Em agosto de 1939, ele escreveu uma

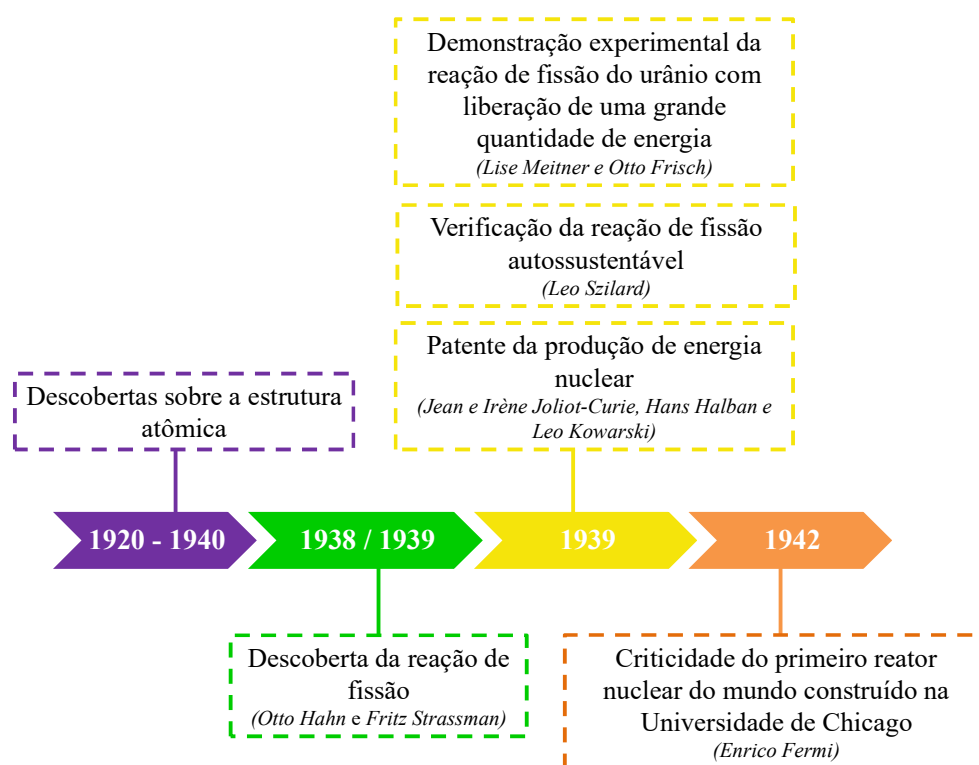
carta para alertar o presidente norte-americano Roosevelt de que a Alemanha poderia fabricar uma arma nuclear e incentivou o presidente a investir em pesquisas na área nuclear [1; 5].

Foi então que, no mesmo ano, Roosevelt criou a Comissão do Urânio, da qual vários cientistas importantes da época foram integrantes, dentre eles os húngaros Szilard, Wigner e Teller e o italiano Fermi [1]. Em 1940, foi criado o Comitê de Pesquisa de Defesa Nacional com a finalidade de desenvolver pesquisas voltadas para atividades bélicas e a Comissão de Urânio foi colocada sob seu controle [1]. Por questões de segurança nacional, foram convidados diversos físicos de nacionalidade americana para fazer parte do projeto juntamente com os cientistas europeus já mencionados anteriormente [1]. Este Comitê comandou o famoso Projeto *Manhattan*, cuja meta principal era a fabricação de bombas nucleares para fins militares [3].

O físico italiano Enrico Fermi se dedicou intensamente em seus trabalhos de pesquisa para solucionar a questão da reação em cadeia. Em dezembro de 1942, conseguiu atingir a criticidade no primeiro reator nuclear do mundo que sua equipe construiu sob o estádio de futebol da Universidade de Chicago [5].

A sequência dos principais fatos narrados acima sobre o desenvolvimento da tecnologia da reação de fissão do urânio pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3 - Linha do tempo com principais fatos sobre o desenvolvimento da tecnologia da reação de fissão do urânio

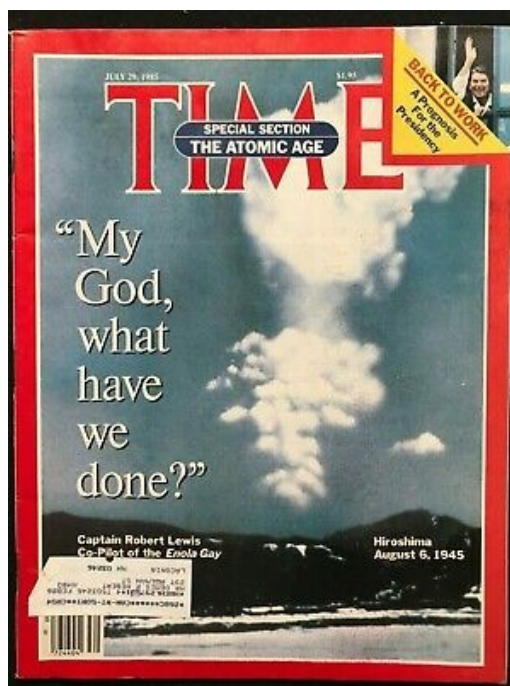


Após os avanços das pesquisas nucleares nos Estados Unidos, o Projeto *Manhattan* conseguiu alcançar sua meta de fabricação de armamentos nucleares em 1945, com três grandes explosões históricas:

- 1) bomba teste conhecida como *Trinity* em 16 de julho de 1945 no deserto do estado do Novo México nos Estados Unidos;
- 2) bomba de urânio conhecida como *Little Boy* em 06 de agosto de 1945 na cidade de Hiroshima no Japão; e
- 3) bomba de plutônio conhecida como *Fat Man* em 09 de agosto de 1945, também no Japão, na cidade de Nagasaki [2].

As bombas lançadas nas cidades japonesas mataram centenas de milhares de pessoas e chocaram o mundo através da dolorosa percepção dos horrores oriundos do emprego de armas nucleares. A expressão de espanto estampada na capa da revista Time logo após a explosão da bomba nuclear em Hiroshima pode ser visualizada na Figura 4.

Figura 4 - Capa da Revista Time após explosão da bomba atômica em Hiroshima



Fonte: [33]

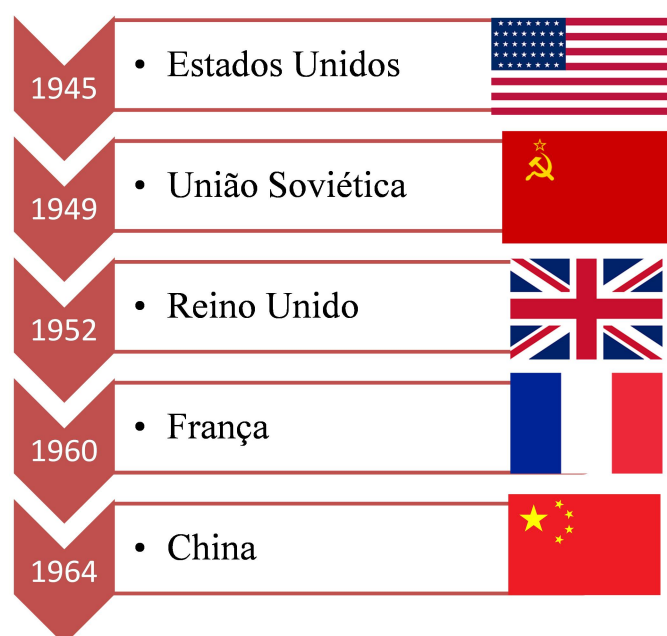
Em 1945, apenas os Estados Unidos tinham a infraestrutura industrial, o dinheiro, o material e a concentração de conhecimento científico necessários para fabricar armas nucleares. No entanto, a partir de então, outros países começaram a entrar na era nuclear [5].

Em setembro de 1949, a União Soviética realizou seu primeiro teste nuclear e se tornou o segundo Estado com armas nucleares do mundo [5]. O Reino Unido se tornou o terceiro em outubro de 1952 [28].

Era nítido que tanto as informações sobre a técnica de produção de armas nucleares quanto os materiais nucleares estavam se difundindo [28; 32]. A França demonstrou esta capacitação com a realização de testes nucleares em 1960 e a China em 1964 [3].

A sequência histórica dos cinco primeiros países que alcançaram a capacitação para fabricação de armas nucleares pode ser visualizada na Figura 5.

Figura 5 - Sequência histórica dos cinco primeiros países que alcançaram a capacitação para fabricação de armas nucleares



Dessa forma, o aumento do número de países que tinham ou que poderiam obter tal capacitação se tornou um grande temor mundial [3]. Já estava claro que esta corrida armamentista nuclear era uma preocupação universal e a criação de um sistema de controle de materiais nucleares globalmente aceito passou a ser discutida [7; 28].

Atualmente, pelo menos nove Estados têm capacidade de produzir armas nucleares, são eles: Estados Unidos, Rússia, Grã-Bretanha, França, China, Índia, Paquistão, Israel e Coreia do Norte [28]. Estados como África do Sul, Ucrânia e Cazaquistão renunciaram voluntariamente aos seus arsenais nucleares [28].

Conforme já mencionado anteriormente, o desenvolvimento da energia nuclear para fins civis não foi prioridade. A prioridade era manter um controle estrito sobre a tecnologia

nuclear e investir em suas aplicações militares [34]. O impulso inicial para o desenvolvimento nuclear pacífico veio no início da década de 1950 através de projeções de necessidades energéticas futuras, mas essas projeções não sugeriram uma necessidade imediata para a construção de reatores de energia nuclear [34].

2.3 O urânio como combustível nuclear

O urânio é um elemento químico abundante na crosta terrestre [28]. Trata-se de um metal pesado e tóxico que pode causar intoxicação química ao ser incorporado pelo corpo humano [28].

É o elemento mais amplamente empregado como combustível nuclear, pois é capaz de sofrer reações de fissão ao colidir com um nêutron em uma determinada condição de energia [35].

Nesta reação de fissão ocorre a divisão do núcleo em dois fragmentos de menor massa com emissão de raios gama (γ) e de dois a três novos nêutrons e liberação de uma grande quantidade de energia [36]. Estes nêutrons podem colidir com outros núcleos de urânio físsil, gerando assim uma reação em cadeia [36].

Nas centrais nucleares de geração de energia, esta reação em cadeia ocorre de maneira controlada, porém na explosão de bombas atômicas, a reação ocorre de forma descontrolada e libera uma quantidade de energia com grande poder de destruição [29].

Na natureza existem três isótopos estáveis do elemento urânio de número atômico 92 [36]. Os isótopos são átomos do mesmo elemento químico, isto é, com os mesmos números de prótons, porém com diferentes números de nêutrons, portanto, diferentes números de massa. No caso do urânio, os seus isótopos presentes na natureza possuem números de massa de 234, 235 e 238 e a proporção em abundância destes isótopos está apresentada na Tabela 1:

Tabela 1 - Composição isotópica do urânio natural

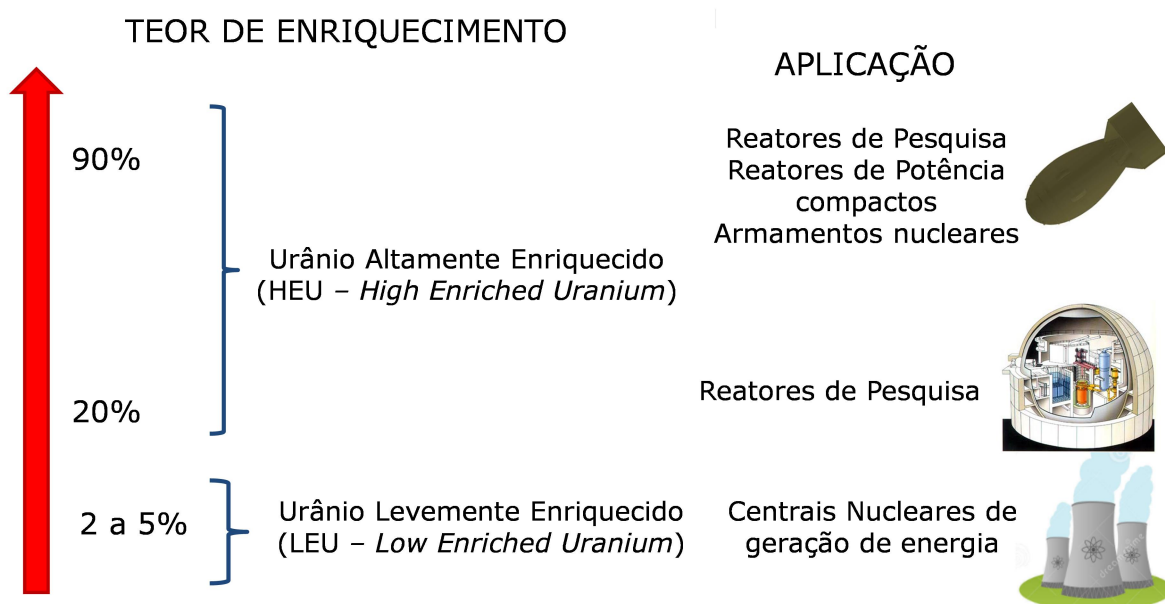
| Isótopo | Fração molar | Fração mássica |
|--------------|--------------|----------------|
| U-234 | 0,0055% | 0,0053% |
| U-235 | 0,7200% | 0,711% |
| U-238 | 99,2745% | 99,284% |

Fonte: [22; 36-38]

Dentre os isótopos de urânio presentes na natureza, apenas o U-235 é um nuclídeo fissil. Sendo assim, considerando o baixo teor do isótopo de interesse encontrado na natureza, justifica-se a realização de processos capazes de elevar esse teor aos níveis requeridos necessários para suas aplicações [35-36; 39]. O processo de elevação do teor do isótopo U-235 no urânio natural é denominado de enriquecimento ou separação isotópica do urânio [36].

O teor de enriquecimento do urânio é geralmente utilizado na forma de fração mássica em relação ao isótopo fissil U-235 e está relacionado com sua aplicação [3]. Teores compreendidos entre 2 a 4% são denominados de urânio levemente enriquecido (*Low Enriched Uranium* - LEU) e são empregados no combustível nuclear da maior parte de centrais nucleares de geração de energia [35-36]. Teores acima de 20% são denominados de urânio altamente enriquecido (*High Enriched Uranium* - HEU) e são empregados em reatores de pesquisa destinados à produção de isótopos radioativos [35-36]. Teores acima de 90% também são empregados em reatores de pesquisa, nos quais são exigidos elevados fluxos de nêutrons, e em reatores de potência compactos nos quais são desejadas elevadas densidades de potência elétrica [36]. Uma grande preocupação reside no HEU, pois podem ser empregados na fabricação de armamentos nucleares. As aplicações do combustível nuclear de acordo com os teores de enriquecimento do urânio estão ilustradas na Figura 6.

Figura 6 - Aplicações do combustível nuclear de acordo com os teores de enriquecimento do urânio



É importante ressaltar que não há diferença alguma entre os processos e equipamentos empregados para enriquecer urânio em baixa porcentagem ou em alta porcentagem [29]. Dessa forma, uma vez dominada a tecnologia e instalada a planta de enriquecimento, há possibilidade de produção de urânio altamente enriquecido que pode ser empregado em armamentos nucleares [13; 40].

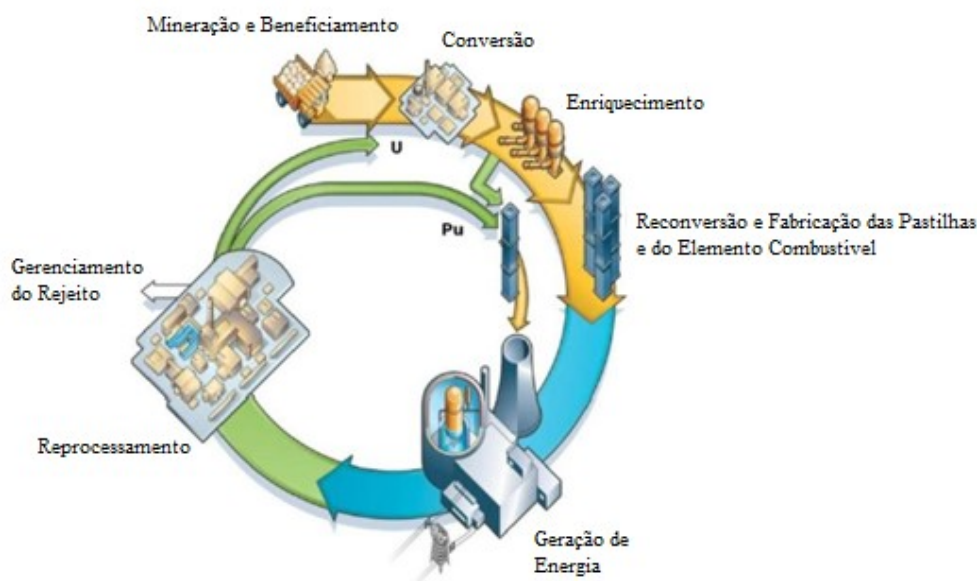
Por essa razão, as plantas de enriquecimento são objetos de preocupação e há um rigoroso controle internacional para exportação de equipamentos, componentes, materiais, softwares e tecnologias associadas a essa operação [40]. Além disso, a determinação da composição isotópica do urânio passou a ser uma das medidas analíticas mais importantes do ciclo do combustível nuclear [37].

2.4 O ciclo do combustível nuclear

Para ser empregado como combustível em reatores nucleares, o urânio deve passar por diversos processos, sendo o conjunto desses processos denominado de Ciclo do Combustível Nuclear [3; 39].

Conforme representado na Figura 7, os processos do ciclo são basicamente: Mineração e Beneficiamento; Conversão; Enriquecimento; Reconversão e Fabricação das Pastilhas e do Elemento Combustível; Geração de Energia; Reprocessamento; e Gerenciamento do Rejeito.

Figura 7 - Processos do ciclo do combustível nuclear



Fonte: adaptado de [2]

- Mineração e Beneficiamento

O urânio é encontrado em rochas sedimentares [2]. Após a descoberta e prospecção de uma jazida, inicia-se a etapa de mineração e em seguida passa para a etapa de beneficiamento, onde o urânio é extraído do minério, purificado e concentrado num composto de diuranato de amônio (DUA), de coloração amarela, conhecido como *yellowcake* [2-3; 41].

- Conversão

No processo de conversão, o *yellowcake* é filtrado, purificado e convertido em hexafluoreto de urânio (UF₆) [2; 41].

O UF₆ é o único composto volátil do urânio nas condições de pressão e temperatura de operação do processo seguinte do ciclo do combustível nuclear: o enriquecimento [35-36; 39]. Embora seja um composto muito corrosivo e reativo, apresenta a vantagem do flúor conter apenas um isótopo, o que permite considerar como binária a mistura a ser separada: ²³⁵UF₆ / ²³⁸UF₆ [36; 39].

- Enriquecimento

O enriquecimento é o processo que realiza a separação dos isótopos visando aumentar a concentração do isótopo fissil U-235.

Os processos de enriquecimento de qualquer elemento químico são baseados na diferença existente entre as propriedades físicas de seus isótopos, como as massas atômicas [36; 39]. Dentre os diversos processos de enriquecimento, podemos citar como principais: difusão gasosa, ultracentrifugação gasosa e processos a laser (*Atomic Vapor Laser Isotope Separation* - AVLIS e *Molecular Laser Isotope Separation* - MLIS) [36; 39].

Os processos da difusão gasosa e da ultracentrifugação gasosa são utilizados para a produção comercial do urânio enriquecido em larga escala [36]. A difusão gasosa foi o primeiro processo a produzir urânio enriquecido em escala industrial, porém este processo requer elevados custos de operação em função do seu consumo de energia [36]. Os custos de implantação de instalações de enriquecimento por ultracentrifugação gasosa são tão altos quanto os da difusão gasosa, porém os custos operacionais são menores em função do menor consumo de energia [36]. Dessa forma, provavelmente não serão mais construídas plantas de enriquecimento por difusão gasosa, e as plantas existentes estão sendo gradativamente desativadas [36]. Já as plantas de enriquecimento por ultracentrifugação gasosa continuam sendo construídas nos países detentores dessa tecnologia.

Os processos a laser ainda não são utilizados em escala comercial, porém serão provavelmente a terceira geração de tecnologia para enriquecimento do urânio, pois apresentam vantagens econômicas de grande relevância: menor consumo de energia, menor custo de investimento e menor geração de rejeitos [42].

Entre os processos que integram o ciclo do combustível nuclear, o enriquecimento de urânio é considerado como o mais crítico e seu grau de desenvolvimento identifica os países possuidores de tecnologia nuclear [35; 39].

Atualmente, a comunidade nuclear mundial reconhece 13 países como detentores dessa tecnologia e que possuem instalações com capacidades industriais de produção, a saber: França, Alemanha, Holanda, Reino Unido, Estados Unidos, China, Rússia, Japão, Argentina, Índia, Paquistão, Irã e Brasil [41].

- Reconversão e Fabricação das Pastilhas e do Elemento Combustível

O UF_6 proveniente do enriquecimento é convertido sob a forma de pó de dióxido de urânio (UO_2) e este pó é sinterizado em pequenas pastilhas que são introduzidas em tubos para a fabricação do elemento combustível [41].

- Geração de Energia

Os elementos combustíveis são empregados nos reatores das usinas nucleares para o processo de geração de energia nuclear [41].

- Reprocessamento

Após um determinado período de uso, o combustível nuclear irradiado passa a não sustentar mais a reação em cadeia. Porém, este combustível pode ser reaproveitado por ainda ter uma concentração do isótopo fissil de U-235 maior que a encontrada na natureza e/ou por conter outros isótopos físeis que foram gerados durante a queima do combustível nos reatores, como é o caso de isótopos do plutônio (Pu-239 e Pu-241) [2]. Dessa forma, operações químicas e físicas são realizadas para separar urânio e plutônio no combustível irradiado, o que permite a sua reutilização no ciclo do combustível nuclear [2].

- Gerenciamento do Rejeito

Os resíduos gerados nos processos são classificados como radioativos e precisam ser armazenados adequadamente conforme normas específicas.

Em todos os processos que permeiam o ciclo do combustível nuclear existe uma grande preocupação em termos de proteção da tecnologia e do material nuclear de modo a impedir qualquer uso indevido.

De fato, a tecnologia, o equipamento e o material nuclear usado para a produção de armas nucleares podem ser basicamente os mesmos em um programa de energia nuclear civil [28].

Com a finalidade de gerenciar esses interesses opostos e alcançar uma política que impeça a proliferação de armas nucleares e promova o uso pacífico da energia nuclear, foi então criada a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA).

2.5 A Agência Internacional de Energia Atômica

Hiroshima e Nagasaki chocaram o mundo através da dolorosa percepção dos horrores oriundos do emprego de armas nucleares. Tais explosões mostraram que era essencial e urgente limitar o uso da tecnologia nuclear sob controle de alguma organização internacional de modo a garantir seu emprego apenas para fins pacíficos [7; 28].

Imediatamente após o fim da Segunda Guerra Mundial, em novembro de 1945, os Estados Unidos, a Grã-Bretanha e o Canadá se reuniram para discutir o controle da energia atômica e anunciaram a Declaração Acordada das Três Nações, onde concordaram que a recém-criada Organização das Nações Unidas (ONU) deveria ter a responsabilidade de cuidar da vigilância e controle do uso global da energia nuclear para promover exclusivamente seu uso pacífico [19; 28; 32].

Pouco tempo depois, os Estados Unidos e a Grã-Bretanha propuseram a criação de uma nova autoridade internacional, a Comissão de Energia Atômica das Nações Unidas (*United Nations Atomic Energy Commission* - UNAEC), que foi criada em janeiro de 1946 [28; 32]. Nos anos seguintes, várias ideias foram apresentadas sobre como abolir as armas nucleares e controlar o uso pacífico da energia nuclear, no entanto, tratavam-se de propostas muito radicais em sua maioria, que logo eram descartadas [28; 32].

Um exemplo de proposta foi o chamado Plano *Baruch* de junho de 1946, cujo objetivo era o de criar a Autoridade Internacional de Desenvolvimento Atômico (*International Atomic Development Authority* - IADA) [28; 32]. Esta organização internacional teria o direito de exercer controle sobre todas as atividades de energia nuclear

no mundo, incluindo o controle sobre as reservas mundiais de urânio e tório e o controle sobre todas as transações envolvendo materiais nucleares [28; 32]. De acordo com a proposta, a IADA também teria autoridade para impor sanções às nações que não aderissem às regulamentações internacionais, e nenhuma nação teria o direito de vetar suas decisões [28; 32].

Discussões neste sentido, por fim, resultaram na criação da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) em 1957 como uma organização intergovernamental independente ligada à ONU, por meio de um acordo especial, tendo sua sede em Viena na Áustria.

A origem da AIEA foi o discurso “Átomos para a Paz” apresentado pelo Presidente dos EUA, Eisenhower, à Assembleia Geral das Nações Unidas em 8 de dezembro de 1953, onde ele propôs a criação de um órgão internacional para promover o uso pacífico da energia nuclear e para assegurar que a energia nuclear não serviria a nenhum propósito militar [5]. O discurso de Eisenhower foi muito bem recebido pelo mundo, mas demorou cerca de quatro anos até que as principais potências nucleares do mundo pudessem chegar a um acordo sobre as reais funções pelas quais esta organização seria responsável [5].

Em 1955, Estados Unidos, Grã-Bretanha e França, juntamente com um grupo de países que na época eram importantes produtores de urânio (Canadá, Austrália, Bélgica e Portugal) iniciaram a tarefa de produzir um texto de tratado para esta organização internacional [28; 32]. Uma vez que este grupo concordasse com um texto de tratado comum, outras nações seriam convidadas a participar [28; 32].

A AIEA foi, então, instituída somente em 1957. De acordo com seu Estatuto, os seus objetivos são: (1) contribuir para acelerar e ampliar a contribuição da energia nuclear para a paz, saúde e prosperidade em todo o mundo; e (2) supervisionar e controlar o uso desta tecnologia de modo a garantir que não seja usada de forma a promover qualquer propósito militar [5; 28; 32; 43].

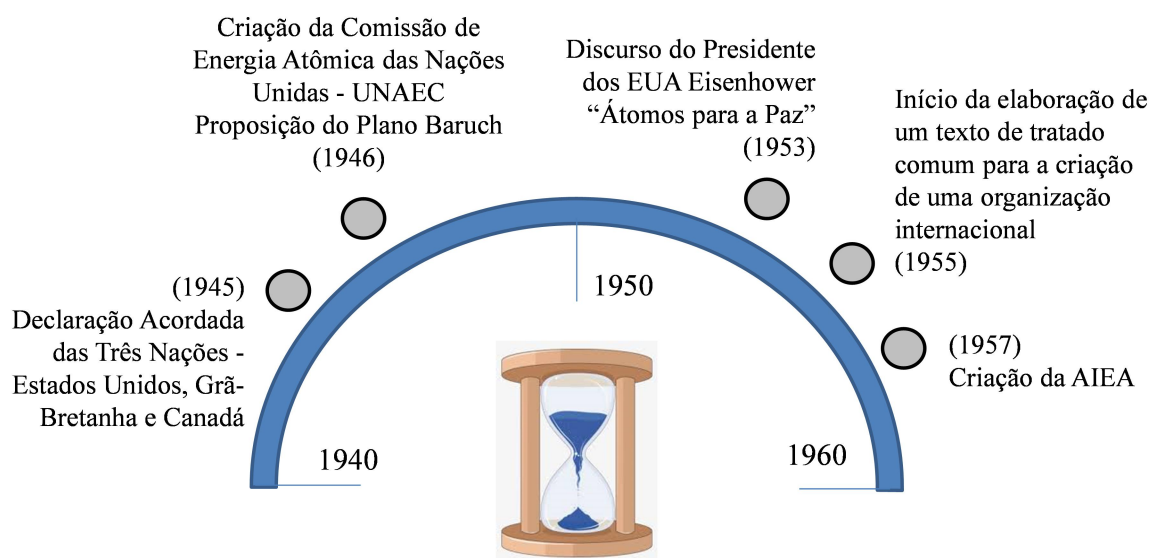
Esses dois propósitos gerais podem ser divididos em cinco funções básicas da AIEA:

- 1) Promover a pesquisa, o desenvolvimento e a aplicação da energia nuclear para fins pacíficos;
- 2) Fornecer materiais, serviços, equipamentos e instalações para viabilizar a ação acima com a devida consideração pelas necessidades das áreas subdesenvolvidas do mundo;

- 3) Promover o intercâmbio de informações científicas e técnicas;
- 4) Estabelecer e aplicar atividades de salvaguardas para assegurar que nenhuma assistência ou materiais associados à AIEA sejam usados para fins militares; e
- 5) Estabelecer e adotar padrões de segurança nuclear [2; 5; 28; 32].

A sequência dos principais fatos narrados acima sobre o histórico que antecedeu a criação da AIEA pode ser visualizada na Figura 8.

Figura 8 - Linha do tempo com principais fatos sobre o histórico que antecedeu a criação da AIEA



Em resumo, a missão da AIEA se concentra em três principais áreas de trabalho que estão apresentadas na Figura 9 e detalhadas abaixo:

- 1) Salvaguardas e Verificação: a AIEA verifica se os Estados estão honrando suas obrigações internacionais legais de usar material e tecnologia nuclear apenas para fins pacíficos, sendo, portanto, a autoridade competente para impedir a proliferação de armas nucleares através da detecção em tempo hábil do uso indevido de material ou tecnologia nuclear [6; 43-45].
- 2) Ciência e Tecnologia: a AIEA atua como um canal multilateral para cooperação científica e técnica no uso pacífico da tecnologia nuclear, facilitando a transferência de tal tecnologia e conhecimento de forma sustentável [45-46].
- 3) Segurança e Proteção: a AIEA promove uma estrutura de segurança e proteção nuclear global forte e sustentável, trabalhando para proteger as pessoas, a sociedade e o meio ambiente dos efeitos nocivos da radiação ionizante [45].

Figura 9 - Principais áreas de trabalho da AIEA



2.6 As salvaguardas nucleares internacionais

Salvaguardas são um conjunto abrangente de medidas técnicas e legais, internacionalmente aprovadas, aplicadas pela AIEA de forma independente, com o objetivo de fornecer garantias confiáveis à comunidade internacional de que os materiais nucleares e outros itens especificados não são desviados do uso nuclear pacífico para fabricação de armas nucleares ou outros dispositivos nucleares explosivos [5-7; 9; 43].

De um modo geral, as salvaguardas podem ser definidas como os meios utilizados para verificar se as atividades nucleares de um Estado estão em conformidade com os compromissos que o Estado assumiu sobre a natureza e o alcance dessas atividades [7]. Dessa forma, o sistema de salvaguardas deve ser projetado para permitir a verificação pela Agência da exatidão e integridade das declarações dos Estados, de modo que haja garantia do não desvio de material nuclear das atividades declaradas [47].

A implementação das salvaguardas da AIEA compreende quatro processos fundamentais conforme pode ser visualizado na Figura 10: (1) a coleta e avaliação de informações; (2) o desenvolvimento de uma abordagem de salvaguardas; (3) o planejamento, condução e avaliação das atividades de salvaguardas; e (4) a elaboração de conclusões de salvaguardas [46].

Figura 10 - Processos fundamentais para implementação das salvaguardas pela AIEA



As atividades de salvaguardas conduzidas pela AIEA são aplicadas em qualquer planta ou instalação do ciclo do combustível nuclear e variam de uma instalação para outra [2; 13]. Em geral, tais atividades incluem, entre outras:

- Inspeções físicas no local por inspetores da AIEA, podendo ser do tipo programada ou não programada;
- Contabilidade de materiais nucleares;
- Medições não destrutivas de material nuclear;
- Uso de equipamentos de vigilância, contenção e monitoramento;
- Coleta e análise de amostras ambientais e de materiais nucleares; e
- Verificação do projeto da instalação [13].

Os inspetores da AIEA realizam medidas de contabilidade de materiais nucleares em campo, incluindo, entre outras, auditorias contábeis, ensaios não destrutivos, amostragens e análises químicas de materiais nucleares. Técnicas de contenção, vigilância e monitoramento, como por exemplo, a aplicação de selos e o uso de câmeras e detectores são implantadas e verificadas para evitar acesso indevido ao material nuclear ou operação não declarada da instalação. Amostras ambientais podem ser retiradas para análise a fim de verificar se a instalação foi usada conforme declarado. Além disso, os inspetores verificam as informações de projeto fornecidas pelos Estados e podem em algumas situações realizar acessos

complementares a todos os processos do ciclo de combustível nuclear de um Estado para fornecer garantias quanto à ausência de material nuclear e atividades não declaradas [9].

O foco no material nuclear é compreensível já que a fabricação de armas nucleares requer material nuclear. Material nuclear é todo material que possa ser usado para a produção de energia nuclear (especialmente urânio, plutônio e tório) e devem estar sujeitos a um sistema de verificação legalmente aceito. Isso significa que o detentor do material nuclear deve ser capaz de fornecer uma conta exata desses materiais, descrever claramente as mudanças nos inventários que ocorreram ao longo do tempo e contabilizar o tráfego de entrada e saída desse material [28]. Fontes radioativas que não contêm urânio, plutônio ou tório não estão sujeitas a salvaguardas e não precisam ser relatadas à AIEA sob um acordo de salvaguardas [46].

A implementação prática de salvaguardas funciona melhor quando é conduzida como um esforço cooperativo entre a AIEA e o Estado, compartilhando um entendimento comum e buscando alcançar um resultado bem-sucedido. A Agência valoriza a cooperação efetiva com as autoridades regionais responsáveis pela implementação das salvaguardas e trabalha para aumentar a compreensão e a capacidade, fornecendo serviços de consultoria, treinamento e assistência e publicando documentos de orientação que abordam todos os aspectos da implementação das salvaguardas [43].

Com a finalidade de continuar cumprindo os seus objetivos estatutários, as salvaguardas da AIEA estão em contínua evolução através do desenvolvimento adicional de conceitos e abordagens de salvaguardas, do fortalecimento da análise de informações e avaliação do Estado, e do uso de tecnologia e técnicas avançadas [43].

É importante destacar que as salvaguardas, por si só, não podem impedir o desvio de material nuclear. A AIEA tem a responsabilidade de fornecer avisos oportunos para a comunidade internacional sobre o desvio de material nuclear e alertar, sempre que possível, sobre o avanço de um programa de armas nucleares em tempo de se tomar alguma medida efetiva de intervenção [48].

Se a AIEA descobrir que um Estado está violando seu acordo de salvaguardas, a sua principal função é a de soar o alarme internacional [7]. A Agência não tem autoridade legal para obrigar os governos a tomar ou desistir de qualquer ação, pois apenas o Conselho de Segurança da ONU tem o poder de decidir sobre medidas de execução, como a imposição de sanções políticas ou econômicas ou, em casos extremos, a ação militar [7].

2.6.1 Os acordos de salvaguardas

Para ter a autoridade necessária, o Estatuto da AIEA confere a ela autoridade para estabelecer e administrar salvaguardas. No entanto, a AIEA só está legalmente habilitada a aplicar salvaguardas nos Estados que aceitam essa condição por meio da celebração de acordos de salvaguardas [4; 46]. Sem esses acordos, a Agência não pode realizar nenhuma atividade de verificação ou fornecer qualquer garantia de não proliferação [49].

Dessa forma, a base legal para atuação da AIEA provém de acordos internacionais assinados entre os Estados membros e a própria Agência [3]. Tais acordos exigem compromissos vinculativos por parte dos Estados membros e estabelecem regimes apropriados de verificação de conformidade por parte da Agência [4].

A AIEA concluiu seu primeiro acordo de salvaguardas em 1959 com o Canadá, mas somente em 1961 foi aprovado o primeiro documento de salvaguardas, o Informativo Circular 26 (INFCIRC/26) que estabeleceu um sistema de salvaguardas contendo os princípios e procedimentos para a sua aplicação [5; 46].

Contudo, este documento tratava especificamente de reatores com potência térmica até 100 MW, ou seja, os reatores de pesquisa e experimentais da época [5; 7]. Logo se percebeu a necessidade de se estender a aplicação para cobrir os reatores de qualquer tamanho [7]. Além disso, ao longo da década de 1960, mais países começaram a solicitar à AIEA a aplicação de salvaguardas a materiais e instalações nucleares [46].

A AIEA conseguiu chegar a um acordo sobre o primeiro conjunto abrangente de salvaguardas cobrindo reatores de todos os tamanhos no documento INFCIRC/66 em 1965 [7]. Este documento sofreu a sua primeira revisão em 1966 para inclusão de plantas de reprocessamento e a sua segunda revisão em 1968 para inclusão de instalações de fabricação de combustíveis nucleares [5; 7]. O sistema não se estendeu às usinas de enriquecimento, uma vez que ainda nenhuma estava em operação ou projetada em qualquer Estado sem armas nucleares [7].

Conclui-se facilmente que as salvaguardas do final da década de 1950 e na década de 1960 destinavam-se principalmente a garantir que a comercialização de usinas nucleares e combustíveis entre as nações não levasse à disseminação de armas nucleares [46]. No entanto, era preciso mais que isso, pois era também necessário promover o desarmamento nuclear nos países possuidores dessa tecnologia.

Seguindo a experiência adquirida na implementação destes acordos de salvaguardas e as mudanças na política mundial, um novo tratado foi negociado e acordado: O Tratado de Não Proliferação de Armas Nucleares - TNP (INFCIRC/140), que entrou em vigor em 5 de março de 1970 [9]. O TNP tem basicamente três objetivos: (1) prevenir a disseminação de armas nucleares; (2) promover o desarmamento nuclear; e (3) incentivar o uso pacífico da energia nuclear [28; 32].

O TNP tornou as salvaguardas mais abrangentes e as aplicou de maneira mais global. No entanto, os países que já possuíam armas nucleares não aceitaram as mesmas exigências de salvaguardas obrigatórias dos países que não as possuíam [8]. Sendo assim, os acordos de salvaguardas aplicam diferentes padrões a três diferentes categorias de países, conforme discriminado abaixo:

- 1) Acordos de salvaguardas com os Estados que possuem armas nucleares (*Nuclear Weapon States - NWS*) signatários do TNP; e
- 2) Acordos de salvaguardas com Estados sem armas nucleares (*Non Nuclear Weapon States - NNWS*) signatários do TNP;
- 3) Acordos de salvaguardas de itens específicos em Estados que não são signatários do TNP [6].

A primeira categoria, os NWSs, inclui os cinco países definidos como Estados com armas nucleares: China, França, Rússia, Reino Unido e Estados Unidos [46]. Para os fins desse Tratado, um Estado com armas nucleares é aquele que fabricou e explodiu uma arma nuclear ou outro dispositivo explosivo nuclear antes de 1º de janeiro de 1967 [46; 50]. A segunda categoria, os NNWSs, inclui os países que não possuem armas nucleares e que ratificaram o TNP, contemplando mais de 180 países [8]. Já a terceira categoria inclui Índia, Israel e Paquistão, que não assinaram o TNP e que atualmente possuem armas nucleares [8].

Este Tratado confinou as armas nucleares às cinco nações citadas anteriormente. De acordo com o TNP, os NWSs se comprometeram a não transferir para nenhum destinatário armas nucleares ou outros dispositivos nucleares explosivos; também estão proibidos de ajudar, encorajar ou induzir os NNWSs a desenvolver tal capacitação ou a adquirir armas nucleares ou outros dispositivos nucleares explosivos [28; 46; 50]. Além disso, os NWSs se comprometeram a perseguir de boa fé o objetivo de eliminar suas armas nucleares oportunamente, porém sem um cronograma definido [7].

Já os NNWS se comprometeram a não produzir ou adquirir armas nucleares e têm a obrigação de assinar um acordo de salvaguardas com a Agência regulando a vigilância e controle de seus materiais nucleares nos casos em que o Estado em questão manuseie materiais e equipamentos nucleares cobertos pelas diretrizes da AIEA [28; 46; 50]. O acordo de salvaguardas dá à AIEA o direito de verificar se as posses de materiais nucleares dos Estados são consistentes com suas quantidades declaradas [28; 46; 50]. Ademais, todos os Estados que assinaram e ratificaram um acordo de salvaguardas se comprometeram a não transferir material nuclear ou equipamentos tecnológicos para Estados que não possuem acordos de salvaguardas com a AIEA [42].

Por fim, as salvaguardas são implementadas nos três Estados que não fazem parte do TNP com base nos chamados Acordos de Salvaguardas de Itens Específicos (*Item-Specific Safeguards Agreements*) [46; 51]. Estes acordos são baseados nos procedimentos de salvaguardas estabelecidos no INFCIRC/66/Rev2 e cobrem apenas materiais nucleares, instalações e outros itens especificados e estabelecem que os itens especificados nele sejam usados exclusivamente para fins pacíficos [46; 51].

Resumindo, o TNP não exige salvaguardas abrangentes para os Estados com armas nucleares, mas os Estados sem armas nucleares que ratificaram o TNP são obrigados a negociar acordos de salvaguardas, colocando todos os seus programas nucleares sob salvaguardas abrangentes [5; 8].

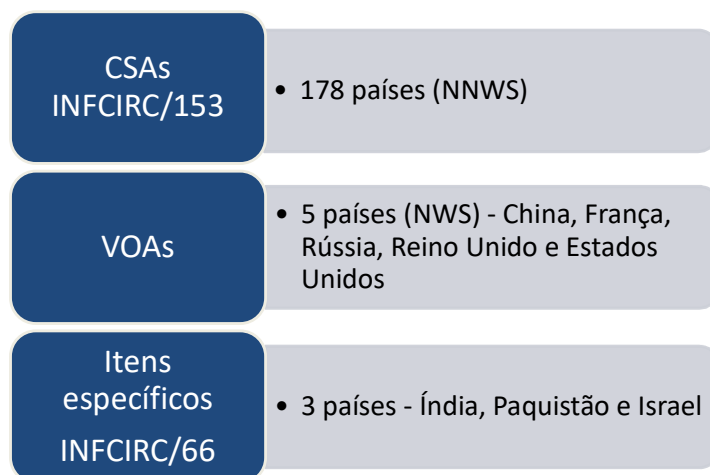
Entretanto, essa exceção para os Estados com armas nucleares foi considerada injusta e, por isso, esses Estados concordaram em concluir o chamado Acordo de Oferta Voluntária (*Voluntary Offer Agreement - VOA*) cobrindo algumas ou todas as suas atividades nucleares pacíficas, o que significa que instalações civis que lidam com materiais nucleares nesses países também são cobertas pelo controle de materiais nucleares [28; 46; 51]. Sendo assim, um VOA é um acordo concluído entre a AIEA e um Estado com armas nucleares que, embora não tenha obrigação de aceitar salvaguardas sob o regime do TNP, se ofereceu voluntariamente para fazê-lo em instalações selecionadas para verificar se o material nuclear permanece em atividades pacíficas [51; 52].

Desde a criação do TNP, a AIEA aplica então Acordos de Salvaguardas Abrangentes (*Comprehensive Safeguards Agreements - CSA*) aos Estados signatários, sendo tais acordos celebrados com base no INFCIRC/153 [46]. De acordo com os termos do INFCIRC/153, o Estado se compromete a aceitar salvaguardas da Agência sobre todos os seus materiais

nucleares em todas as suas atividades nucleares dentro de seu território, sob sua jurisdição ou realizadas sob seu controle em qualquer lugar, com a finalidade de verificar se tais materiais não são desviados a armas nucleares ou outros dispositivos explosivos nucleares [9; 28; 46]. Por sua vez, a Agência tem o direito e a obrigação correspondente de assegurar que as salvaguardas sejam aplicadas a todo esse material, com o propósito exclusivo de verificar se esse material não é desviado para armas nucleares ou outros dispositivos nucleares explosivos [9; 28; 46]. De acordo com dados atualizados em 2022 da AIEA, já foram celebrados Acordos de Salvaguardas Abrangentes com 178 países [52].

De um modo resumido, a situação atual dos acordos de salvaguardas com a AIEA, mencionados acima, está apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Situação atual dos acordos de salvaguardas celebrados com a AIEA



Como forma de minimizar o ônus das atividades de salvaguardas nos Estados signatários do TNP com pouca ou nenhuma atividade nuclear, um Protocolo de Pequenas Quantidades (*Small Quantities Protocols* - SQPs) foi introduzido pela AIEA no início dos anos 1970 e revisado em 2005 como medida de fortalecimento das salvaguardas [46].

As salvaguardas da AIEA nas duas décadas após a adoção do TNP foram focadas na exatidão das informações de materiais nucleares declarados pelos Estados [4]. Apesar da utilização do termo “abrangente”, estes acordos de salvaguardas não eram tão abrangentes visto que se aplicavam apenas a materiais e instalações nucleares declarados em Estados signatários, o que não impedia a existência de materiais e instalações não declarados ocultados. Acontecimentos relevantes no início da década de 90 destacaram as deficiências da implementação de salvaguardas centradas essencialmente em materiais nucleares declarados, demonstrando a necessidade de fortalecer todo o regime do TNP [4; 8].

Em 1991, no final da Guerra do Golfo, uma equipe de inspeção da AIEA encontrou evidências de que o Iraque possuía um programa clandestino de armas nucleares, apesar de existir um acordo de salvaguardas abrangente existente entre o Iraque e a AIEA [8]. Ficou então evidente que a natureza da abordagem, antes considerada adequada pela comunidade internacional, tinha brechas suficientes para a existência de um programa clandestino de armas nucleares [4].

Também em 1991, a extinção da União Soviética trouxe problemas com relação ao controle do seu material nuclear e foram verificados diversos casos de tráfico ilícito desse material [3].

Em 1992, a AIEA se deparou com evidências que apontavam para a possibilidade de outro programa nuclear clandestino. A República Popular Democrática da Coreia (*Democratic People's Republic of Korea* - DPRK), que havia aderido ao TNP em 1985, só concluiu seu acordo de salvaguardas abrangente com a AIEA em 1992, tendo apresentado o necessário relatório inicial sobre todo o seu material nuclear [7]. Quando a AIEA realizou a verificação do relatório inicial, técnicas analíticas novas e muito sensíveis e imagens de satélite permitiram detectar inconsistências entre as declarações do Estado e as conclusões da AIEA [7]. O pedido da AIEA de realizar uma “inspeção especial” foi rejeitado e, dessa forma, a AIEA concluiu que este Estado estava violando seu acordo de salvaguardas [7].

Neste mesmo período, a África do Sul, que também havia recentemente assinado o TNP e concluído seu acordo de salvaguardas, revelou que, entre 1979 e 1989, havia fabricado e posteriormente desmontado armas nucleares [7; 28].

Todos estes fatos sinalizaram um grande alerta sobre a necessidade de elevar o nível de verificação e controle de atividades envolvendo material nuclear no mundo através de uma abordagem de salvaguardas substancialmente mais ampla e eficaz [3; 7]. Tal abordagem também deveria se concentrar em possíveis materiais e atividades não declarados [9]. Ademais, o rápido crescimento no número de acordos abrangentes de salvaguardas, as restrições orçamentárias sob as quais o programa de salvaguardas estava operando e os avanços na tecnologia de verificação também apontaram para a necessidade de uma revisão completa do sistema de salvaguardas [7].

Nesse contexto, a AIEA criou o “Programa 93 + 2” em 1993 com o objetivo de fortalecer o sistema de salvaguardas, tornando-o mais eficiente e eficaz e fornecendo métodos para detectar atividades e materiais nucleares clandestinos. Suas propostas foram

apresentadas após dois anos de discussão entre um grupo formado por especialistas em salvaguardas da AIEA [3-5; 46].

De um modo geral, as principais propostas deste programa estão apresentadas e comentadas a seguir:

- coleta de amostragens ambientais para estabelecimento de assinaturas ambientais associadas a uma variedade de atividades nucleares;
- maior acesso a informações sobre as atividades nucleares visando maior transparência, onde as informações devem incluir, além de todo material nuclear existente, a descrição e a localização de todos os processos nucleares relacionados;
- acessos além de "pontos estratégicos" previamente acordados, com possibilidade de acesso a qualquer instalação dentro do perímetro de uma instalação nuclear e acesso a qualquer instalação relacionada com atividades nucleares, como os componentes de fabricação de plantas de enriquecimento [5].

Essas medidas de fortalecimento das salvaguardas da AIEA foram divididas em duas partes. A Parte 1 compreende medidas de salvaguardas adicionais nas quais a AIEA tem autoridade para adotar no âmbito dos acordos de salvaguardas abrangentes existentes. Tais medidas consistem principalmente no fornecimento antecipado de informações de projeto, na coleta de amostras ambientais em locais nos quais os inspetores já tinham direito de acesso e na utilização de tecnologia avançada para monitoramento à distância dos movimentos de material nuclear (uso de imagens de satélite), além de prever maior realização de inspeções não anunciadas [7; 46; 53].

A Parte 2 compreende as medidas de salvaguardas nas quais a AIEA necessita de autoridade legal complementar para executá-las. Tais medidas consistem principalmente na obtenção de informações e no direito de acesso a todo o programa nuclear de um Estado, considerando todas as partes do ciclo do combustível nuclear (desde a mineração até o gerenciamento de rejeitos), incluindo todos os edifícios (não apenas as instalações nucleares) e locais envolvidos em atividades de Pesquisa e Desenvolvimento, além de prever direitos mais amplos para coleta de amostras ambientais [7; 46; 53].

O texto do novo instrumento legal que autorizaria a AIEA a implementar a Parte 2 tomou a forma do modelo de Protocolo Adicional aprovado em 1997 e publicado como documento INFCIRC/540 [7].

Nesse sentido, um Estado com acordos de salvaguardas já estabelecidos pode também ratificar de maneira voluntária o Protocolo Adicional. Ou seja, o Protocolo Adicional não é um acordo autônomo, mas sim um protocolo que fornece ferramentas adicionais para verificação [53].

As medidas de fortalecimento do Protocolo Adicional incluem:

- Fornecimento de informações e acesso a todas as partes do ciclo do combustível nuclear de um Estado, desde a mineração até o gerenciamento dos rejeitos, além de outros locais onde está presente material nuclear destinado a usos não nucleares;
- Fornecimento de informações e acesso de curto prazo a todos os edifícios em uma instalação nuclear;
- Fornecimento de informações e acesso às atividades de pesquisa e desenvolvimento do ciclo do combustível nuclear de um Estado, mesmo que tais atividades não envolvam o uso de material nuclear;
- Fornecimento de informações sobre a fabricação e exportação de tecnologias sensíveis relacionadas ao ciclo do combustível nuclear;
- Fornecimento de acesso a locais onde os componentes relacionados ao ciclo do combustível nuclear são fabricados ou para onde são transferidos no exterior;
- Coleta de amostras ambientais fora dos locais declarados, quando considerado necessário pela AIEA;
- Um procedimento simplificado para designação de inspetores da AIEA com emissão de vistos de entrada/saída múltipla; e
- Uso de sistemas de comunicação internacionais para melhoria da comunicação entre inspetores e a Sede da AIEA [7; 9; 46; 54].

As informações adicionais e os acessos mais amplos previstos no Protocolo Adicional estão descritos na Figura 12.

Figura 12 - Medidas de fortalecimento de salvaguardas previstas no Protocolo Adicional



Fonte: adaptado de [55]

Enquanto o objetivo principal das salvaguardas do INFCIRC/153 é o de verificar se o material nuclear declarado não está sendo desviado, o objetivo principal das novas medidas do INFCIRC/540 é obter garantia de que o Estado não tem atividades nucleares não declaradas [7].

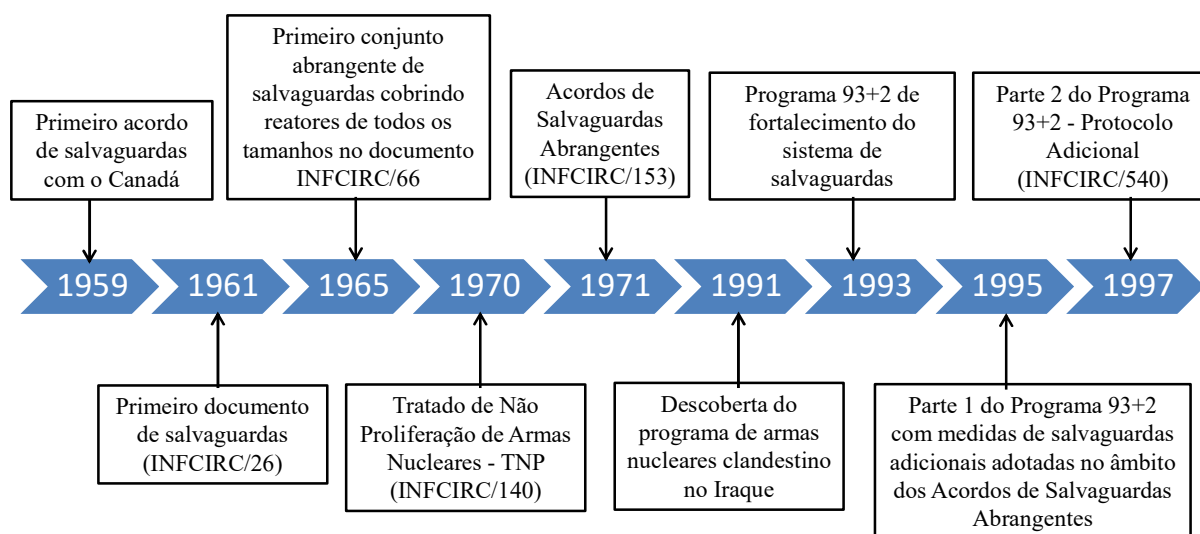
Por meio de uma combinação otimizada de medidas de salvaguardas previstas no CSA de um Estado com aquelas previstas no Protocolo Adicional, surgiram então as “Salvaguardas Integradas” [9]. Elas representam a combinação ideal de todas as medidas de salvaguardas disponíveis pela AIEA para atingir o máximo de eficácia e eficiência no cumprimento das suas obrigações de salvaguardas [9].

De uma maneira resumida, os quatro instrumentos básicos que descrevem as salvaguardas e estabelecem os objetivos do sistema de salvaguardas são: (1) o Estatuto da AIEA, (2) o TNP, (3) o modelo de Acordo de Salvaguardas Abrangente (INFCIRC/153) e (4) o modelo de Protocolo Adicional (INFCIRC/540) [48].

Até 28 de novembro de 2022, estão em vigor Protocolos Adicionais com 140 Estados e a Comunidade Europeia da Energia Atômica (*European Atomic Energy Community* - EURATOM). Outros 13 Estados assinaram um Protocolo Adicional, mas ainda não o colocaram em vigor [53].

Resumindo o que foi apresentado nessa seção, os principais marcos na evolução histórica dos acordos de salvaguardas podem ser visualizados na Figura 13.

Figura 13 - Principais marcos na evolução histórica dos acordos de salvaguardas



Fonte: adaptado de [7]

O esforço de não proliferação nuclear é constituído por um processo em constante desenvolvimento e uma cooperação global é necessária para alcançar um controle efetivo do emprego da tecnologia nuclear para fins pacíficos.

2.6.2 As salvaguardas no Brasil

O Brasil se tornou um Estado-Membro da AIEA em 1957 [3]. Logo na década de 60, já firmou os primeiros acordos de salvaguardas com a AIEA [56]. No entanto, o Brasil só assinou o TNP no ano de 1998 [3].

Como Estado-Membro ativo da AIEA, o Brasil tem aplicado recursos substanciais para manter a melhor cooperação possível com a Agência, visando à melhoria contínua da eficácia e eficiência do sistema de salvaguardas [57].

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) foi criada em 1956 como uma autarquia federal para desenvolver a política nacional de energia nuclear com atribuições legais para regular, licenciar e fiscalizar a produção e o uso da tecnologia nuclear no Brasil [3; 58].

Em 1991, Brasil e Argentina assinaram um acordo para o uso exclusivamente pacífico da energia nuclear e estabeleceram um Sistema Comum de Contabilidade e Controle de

Materiais Nucleares (SCCC) a ser aplicado pelos dois Estados. Este acordo levou a criação da Agência Brasileiro-Argentina de Contabilidade e Controle de Materiais Nucleares (ABACC) [59]. Posteriormente, em 1994, foi estabelecido o Acordo Quadripartite (INFCIRC/435) entre o Brasil, a Argentina, a ABACC e a AIEA, instituindo que ambos os países prestarão apoio técnico à ABACC no cumprimento de seu papel de organismo regional de verificação de salvaguardas [59-60].

Dessa forma, a principal missão da ABACC é garantir à Argentina, ao Brasil e à comunidade internacional que todos os materiais e instalações nucleares existentes nos dois países estão sendo usados com fins exclusivamente pacíficos através da transparência aos seus programas nucleares, criando assim um ambiente de confiança mútua [3; 61].

Além dos acordos internacionais dos quais o Brasil é signatário, o uso pacífico da tecnologia nuclear também está garantido em sua constituição no seu Art. 21, inciso XXIII, item a): *“toda atividade nuclear em território nacional somente será admitida para fins pacíficos”* [62].

O Brasil ainda não ratificou o Protocolo Adicional por preocupações sobre o sigilo das informações relacionadas com a tecnologia desenvolvida e aplicada em suas instalações do ciclo do combustível nuclear.

Uma das mais recentes ações do Brasil com relação a salvaguardas nucleares foi a criação da Autoridade Nacional de Segurança Nuclear (ANSN) em maio de 2021 como novo órgão responsável pela regulação do setor. Nesse novo cenário, a ANSN vai atuar nas atividades de fiscalização e licenciamento e a CNEN nos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento [63].

2.7 As amostras ambientais por esfregaço

A coleta de amostras ambientais tornou-se uma importante ferramenta no âmbito das salvaguardas de materiais nucleares. Trata-se de uma técnica poderosa para confirmar as atividades nucleares declaradas e detectar indícios de atividades nucleares não declaradas, visto que a não detecção de traços mínimos de um material nuclear específico pode garantir que nenhuma atividade utilizando o material tenha ocorrido na área onde as amostras ambientais foram coletadas [9; 12-14].

A ideia de coleta e análise de amostras ambientais surgiu de inspeções realizadas no Iraque após a Guerra do Golfo em 1991, visto que algumas das instalações nucleares iraquianas estavam destruídas, pois haviam sofrido bombardeios durante a guerra. Nessa ocasião, os inspetores esfregaram filtros de algodão em itens da instalação danificada e puderam identificar traços de elementos empregados na instalação antes de sua destruição [14-15].

O poder da amostragem ambiental para salvaguardas também foi demonstrado através de uma série de testes de campo realizados dentro do contexto do Programa 93+2 para fortalecimento do sistema de salvaguardas. O objetivo principal desses ensaios foi estudar e documentar os métodos de amostragem, os materiais ambientais coletados e as técnicas de medição analíticas associadas que poderiam ser usadas para detectar a presença e a natureza das atividades nucleares [10; 64].

Nesta oportunidade, foram testados diversos tipos de amostras ambientais: solo, vegetação, água, sedimentos e biota. No entanto, tais tipos de amostras ambientais são geralmente retiradas a uma certa distância de uma instalação nuclear conhecida ou suspeita e os efeitos de diluição das amostras podem ser significativos. Já as amostras de esfregaços realizadas no interior das instalações apresentou uma série de vantagens sobre esses outros meios de amostra: (1) fornecem uma maior probabilidade de detecção de atividades não declaradas; (2) o uso de um filtro de algodão com composição padronizada elimina o sinal de fundo (especialmente de urânio) que pode obscurecer as assinaturas nucleares antropogênicas presentes; e (3) os filtros de algodão são pequenos, leves e podem ser transportados e armazenados facilmente [10-11].

O algodão é o material escolhido para composição do filtro de coleta da amostra por ser um material que possui níveis relativamente baixos de urânio, além de ser durável, fácil de processar e transportar e ser um material de custo baixo [16; 65].

A aplicação rotineira da metodologia de coleta e análise de amostras ambientais em instalações nucleares foi implementada a partir de 1996 como uma medida de fortalecimento das salvaguardas [4; 11]. Sob a autoridade legal dos CSAs, a coleta de amostras ambientais pode ser realizada em plantas de enriquecimento e em instalações com células quentes, apenas em locais onde a Agência já tinha acesso durante as inspeções e visitas de verificação de informações de projeto [16; 66].

Posteriormente, o Protocolo Adicional permitiu a coleta de amostras ambientais de forma muito mais ampla, pois admite que a coleta seja realizada onde a AIEA julgar necessário, mesmo que o local não tenha sido declarado pelo Estado [4; 67]. No entanto, a Agência não deve buscar tal acesso até que os arranjos procedimentais tenham sido devidamente abordados e tratados [4; 67].

A aplicação da metodologia de coleta e análise de amostras ambientais é baseada no fato de que todo processo nuclear emite pequenas quantidades de material de processo (materiais particulados finos ou aerossóis) para o meio ambiente [16-18]. Este material pode se depositar em equipamentos e superfícies dentro dos edifícios e pode ser transportado para fora e depositado na vegetação ou no solo ou ser transportado para os sistemas de água [16-17]. Traços ambientais são naturalmente mais fortes quanto mais perto a amostra é retirada do ponto de liberação. Em superfícies de equipamentos no interior da instalação, o sinal pode ser tão forte que simplesmente limpando a superfície com um pedaço de algodão está coletando material suficiente para fins de verificação [4].

As partículas liberadas pelos processos nucleares carregam um padrão de informações químicas, físicas e radiológicas que estabelecem um padrão conhecido como assinatura ou no inglês *finger-print* [2].

As quantidades de material nuclear emitidas são muito baixas e por isso não há preocupações do ponto de vista da física sanitária e da segurança. No entanto, esta baixa quantidade de material exige o emprego de técnicas analíticas muito sensíveis para detectar e medir esses níveis extremamente baixos de material nuclear que são indicativos do processo do qual derivam [16-17].

Nesse sentido, uma amostra é retirada a fim de analisá-la em busca de traços de compostos químicos, elementos ou isótopos que possam servir como um indicador relevante para um propósito de verificação. Este indicador pode ser idêntico ou parte de uma assinatura característica que é criada pela atividade ou instalação que está sendo investigada [4].

Para realização da coleta de amostras ambientais por esfregaço, os inspetores esfregam filtros de algodão, com dimensões e composição padronizadas, sobre superfícies localizadas em diversos pontos da instalação, preferencialmente em paredes, portas, pisos, capelas e sistemas de exaustão, com o intuito de remover partículas de materiais nucleares que foram ali depositadas [2-3; 14]. Por isso, tais amostras também são denominadas de esfregaços e sua nomenclatura em inglês é *swipe samples*.

As amostras são coletadas por inspetores treinados usando kits de amostragem padronizados e protocolos de amostragem aprovados de acordo com planos de amostragem específicos da instalação [64]. A identificação dos pontos de amostragem em uma instalação é determinada no estágio de planejamento e depende dos objetivos das salvaguardas a serem atendidos, bem como do projeto específico da instalação e das informações operacionais [64].

Os kits de coleta de amostra ambiental para fins de inspeção são todos preparados no Laboratório da AIEA que possui classificação de sala limpa para garantir que não haja nenhum tipo de contaminação antes do seu uso [11; 14]. Os filtros de algodão são lacrados, sendo abertos apenas na área de coleta da amostra durante a inspeção [14].

O kit representado na Figura 14 possui todos os suprimentos necessários para um inspetor da AIEA realizar o esfregaço em campo. É constituído por: filtros de algodão, sacolas plásticas vedáveis, luvas, formulário de dados, caneta, etiquetas e rolo de papel alumínio. Este último item é empregado para promover uma superfície limpa de trabalho no local da coleta da amostra [12].

Figura 14 - Kit para a coleta de amostras ambientais utilizado pelos inspetores da AIEA



Fonte: [12]

A amostragem ambiental em uma instalação ocorre em duas fases. Na primeira fase, as amostras são coletadas em locais da instalação identificados como tendo o maior potencial para conter vestígios de operações passadas e atuais, fornecendo assim uma assinatura nuclear básica para a instalação. Os resultados das medições das análises laboratoriais das amostras são usados para caracterizar a assinatura nuclear da instalação. Uma vez que a linha de base é estabelecida, os requisitos para amostragem como parte das atividades de rotina podem ser determinados. Numa segunda fase, são coletadas amostras durante as inspeções subsequentes e os resultados das análises são comparados com a assinatura da linha de base e

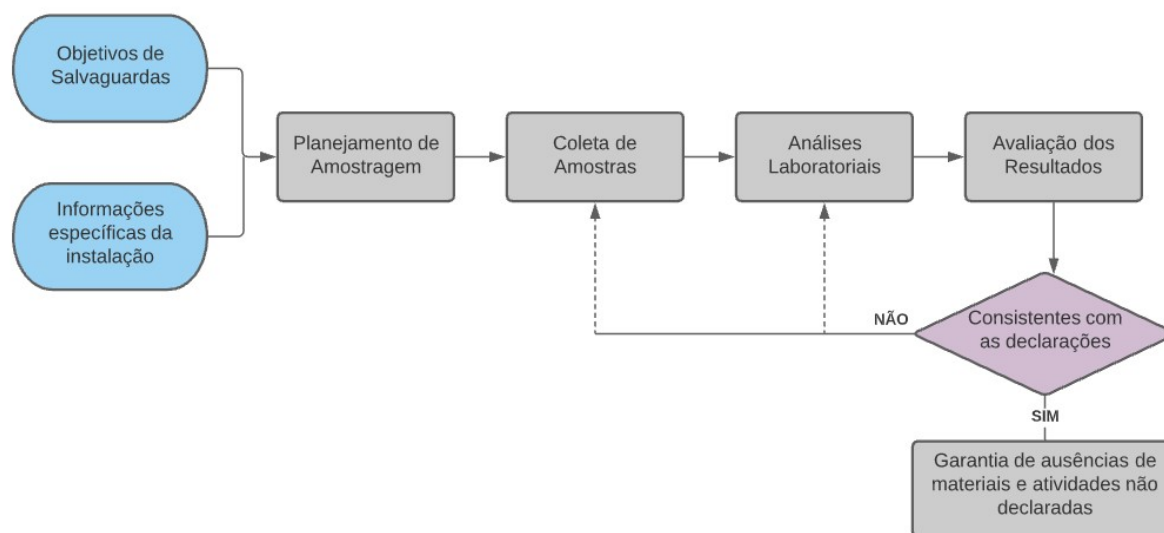
com as informações declaradas. Tais resultados são também adicionados à linha de base para futuras comparações [16; 64; 66].

Os dados de medição da análise laboratorial das amostras são relatados ao Departamento de Salvaguardas da AIEA. Os resultados são comparados com a assinatura nuclear esperada para a instalação amostrada, levando em consideração resultados analíticos passados e presentes do local amostrado e valores previstos para vários cenários, como enriquecimento de urânio, irradiação de combustível e reprocessamento de material irradiado [17; 20; 64].

Quando os resultados estão de acordo com as declarações da instalação, eles fornecem garantia adicional de que nenhum uso indevido ocorreu. Quando uma possível discrepância ou inconsistência é encontrada, ações são tomadas para confirmá-la, incluindo nova verificação dos resultados pelo laboratório, análise de amostras de arquivo em outro laboratório, coleta de novas amostras e obtenção de informações adicionais do operador da instalação. Tais ações são realizadas em conjunto com a avaliação de informações obtidas por outras medidas de salvaguardas aplicadas na instalação [64; 66].

As etapas do processo de amostragem ambiental, desde seu planejamento até a avaliação de dados e obtenção das conclusões, podem ser visualizadas na Figura 15.

Figura 15 - Etapas do processo de amostragem ambiental



Fonte: adaptado de [64]

Como a amostragem ambiental é usada para fins de verificação, deve-se ter um controle rigoroso de todo o processo envolvido na coleta, manuseio e análise da amostra, de modo que, no final, as conclusões possam ser tiradas com altas garantias de que a amostra

não foi adulterada de alguma forma [4]. O avaliador dos dados deve estar bem informado sobre as limitações dos métodos de análise e deve estar constantemente alerta para dados enganosos causados por possíveis contaminações, interferências ou erros [11].

Vale destacar que, embora a amostragem ambiental seja uma poderosa ferramenta para fins de verificação, envolve a realização de análises dispendiosas e complexas cujos resultados não são tão prontamente obtidos.

2.7.1 Informações extraídas a partir das análises de amostras ambientais por esfregaço

A análise de amostras ambientais por esfregaço pode determinar “impressões digitais” ou “assinaturas únicas” de atividades nucleares, revelando informações e indicadores de atividades passadas e atuais em locais que manuseiam ou manusearam materiais nucleares [11; 19].

Dessa forma, busca-se extrair o maior número de informações possíveis na caracterização dessas amostras de modo a fazer algum tipo de associação com atividades nucleares, as quais estão vinculadas aos processos do ciclo do combustível nuclear [3].

Os elementos e isótopos presentes nas amostras ambientais carregam informações sobre o material, como por exemplo, o enriquecimento de isótopos e a irradiação com nêutrons. Tais informações permitem aos analistas procurar padrões que apontem inequivocamente para um cenário particular, avaliando quais foram os materiais de partida, qual foi o processo que os transformou e quando isso aconteceu [11].

Como entre os isótopos de urânio de ocorrência natural, apenas o de massa 235 sofre uma reação nuclear, a natureza das operações da instalação é parcialmente revelada na composição isotópica de urânio e, portanto, a determinação confiável desta composição passou a ser uma importante medida analítica [37].

Além do urânio enriquecido, o plutônio também pode ser usado como combustível em dispositivos nucleares ou como fonte de produção de energia no uso civil da tecnologia nuclear. Ao contrário do urânio, que existe na natureza, o plutônio é um elemento antropogênico produzido principalmente em reatores nucleares por meio de sucessivas reações de captura de nêutrons, ou também pode ser produzido através do decaimento de outros actinídeos, como o Cúrio [68].

O plutônio é gerado na queima do combustível nuclear quando o U-238 captura um nêutron para formar o U-239, que decai rapidamente para Np-239 e depois para Pu-239 [17]. Isótopos de plutônio mais pesados, como o Pu-240, Pu-241 e Pu-242, são produzidos a partir de isótopos de plutônio mais leves por sucessivas capturas de nêutrons [69].

Se o U-235 for escolhido como material fissil, o urânio deve passar por um processo de enriquecimento. Se, por outro lado, se opta por produzir um dispositivo de plutônio, o urânio precisa ser reprocessado para separar o plutônio. Esses dois processos são caros e tecnicamente complicados [28].

Independentemente de se escolher urânio ou plutônio como material fissil, os sistemas existentes para a produção de energia nuclear podem, em princípio, serem usados para fabricação de armas se forem feitos certos ajustes técnicos [28].

Dessa forma, os principais indicadores para salvaguardas de materiais nucleares são a presença de urânio ou plutônio, pois possibilitam a associação do material a uma determinada atividade nuclear, o que tem um impacto significativo na avaliação de uma declaração estatal de posses nucleares [20].

Tipicamente, a abundância de plutônio nas amostras ambientais é muitas vezes baixa, sendo inferior a 1 ng. No caso do urânio, sua abundância nas amostras ambientais ocorre na faixa de 1 ng a 10 mg [70].

Embora a presença de urânio ou plutônio possa ser um achado significativo por si só, informações mais específicas, como a abundância isotópica, são necessárias para caracterizar o material nuclear e relacioná-lo com atividades nucleares específicas [17]. As razões isotópicas destes elementos podem revelar informações sobre como o material foi irradiado, se processos de enriquecimento e reprocessamento são realizados na instalação e sobre o tempo desde a separação ou irradiação ocorrida [4].

A razão do isótopo U-235 sobre o isótopo U-238 é um importante indicador de enriquecimento. A assinatura ambiental característica de instalações de enriquecimento de urânio é a mudança na abundância de U-235 em comparação com a abundância natural [10]. Dessa forma, a existência de urânio enriquecido ou empobrecido em amostras ambientais pode ser considerada uma evidência de uma instalação de enriquecimento isotópico de urânio nas proximidades [71].

Além disso, à medida que o combustível de urânio é irradiado no reator, ele sofre transformação nuclear e sua composição isotópica muda durante todo o período de irradiação.

Quanto mais tempo o urânio é irradiado, mais U-235 é consumido e mais U-236, plutônio e outros elementos transurânicos e produtos de fissão são produzidos [17]. Consequentemente, a quantidade do isótopo artificial U-236 pode ser um indicativo de que o material foi irradiado em um reator nuclear ou ser indício de uma atividade de reprocessamento [3; 69].

Diversas técnicas analíticas são realizadas no âmbito das salvaguardas nucleares para obtenção de informações sobre os materiais nucleares conforme apresentado na Tabela 2. Algumas dessas técnicas conservam a amostra (não-destrutivas) e outras consomem a amostra (destrutivas).

Tabela 2 - Técnicas analíticas para medição de amostras ambientais por esfregaço para fins de salvaguardas nucleares

| Técnica | Informação |
|--|---|
| MEV-EDS Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia | Morfologia |
| TEM-EDS Microscopia Eletrônica de Transmissão com Espectroscopia por Dispersão de Energia | Morfologia |
| ICP-MS Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido | Concentração e razão isotópica |
| LA-ICP-MS Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido com sistema de Ablação a Laser acoplado | Concentração e razão isotópica |
| TIMS Espectrometria de Massas por Termoionização | Concentração e razão isotópica |
| FT-TIMS Análises de Traços de Fissão por Espectrometria de Massas por Termoionização | Concentração e razão isotópica |
| SIMS Espectrometria de Massas de Íons Secundários | Concentração e razão isotópica |
| AS Espectrometria Alfa | Identificação e quantificação de núclídeos |
| HRGS Espectrometria Gama de Alta Resolução | Razão isotópica, tempo de resfriamento / queima de combustíveis |
| XRF Fluorescência de Raios-X | Composição química |
| MRS Espectroscopia Micro Raman | Composição química |

Fonte: adaptado de [3]

Antes do desenvolvimento das técnicas de espectrometria de massas, isótopos de urânio eram detectados e quantificados usando espectroscopia de partículas alfa. Muitos

laboratórios continuam a usar esta técnica até hoje, uma vez que as metodologias estão bem estabelecidas e o processamento de amostragem é relativamente simples [38].

No entanto, com o advento das técnicas de análise de espectrometria de massas, a detecção e quantificação de isótopos melhoraram significativamente [38]. Dessa forma, a espectrometria de massas se consolidou como a técnica mais empregada para medir composições isotópicas do urânio em função da precisão e exatidão dos resultados obtidos [22-23].

2.8 A espectrometria de massas

A espectrometria de massas é uma técnica analítica físico-química empregada para detectar e identificar átomos / moléculas de interesse com o objetivo de caracterizar a estrutura da matéria. Nessa análise, as moléculas em uma amostra são convertidas em íons em fase gasosa e o movimento desses íons através de um campo elétrico, magnético ou em ambos simultaneamente ocorre de modo a separá-los de acordo com a sua relação massa/carga (m/z).

Diferentes tipos de informações podem ser obtidas através do emprego dessa técnica, tais como: a razão isotópica de um determinado elemento químico, o peso molecular, a fórmula molecular de um composto e a presença de certas unidades estruturais em uma molécula [72].

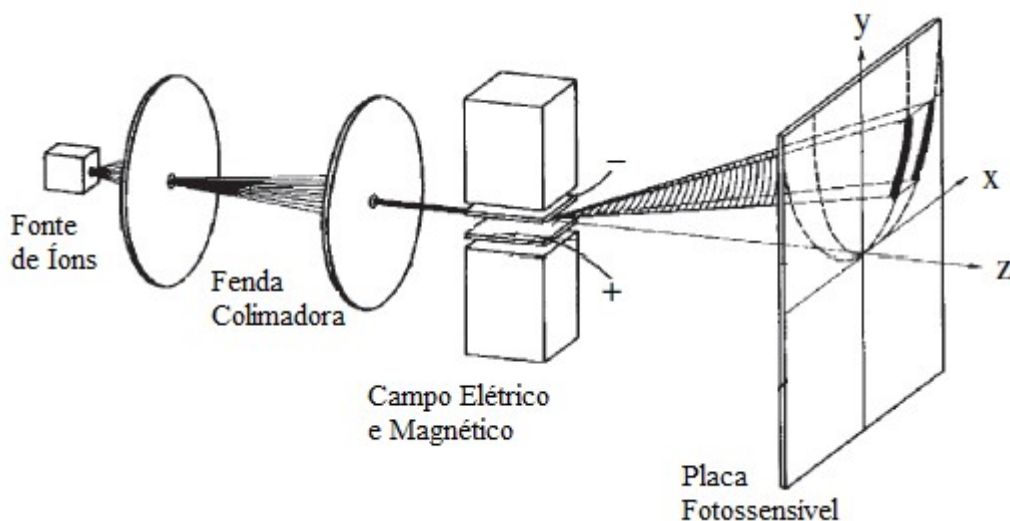
Trata-se de uma técnica relativamente recente, com um pouco mais de cem anos de história. No entanto, a sua contribuição para o desenvolvimento da física nuclear é notória e a velocidade desse desenvolvimento seria impensável sem a aplicação de técnicas de espectrometria de massas [2-3]. Dentre suas maiores contribuições nessa área, vale destacar: a comprovação experimental da estrutura do átomo, a descoberta da existência de isótopos e a separação isotópica de urânio na década de 40 para o Projeto Manhattan [2; 73]. Diversos prêmios Nobel foram concedidos a cientistas que trabalharam no aprimoramento dessa técnica ou na sua aplicação [2; 73].

Um trabalho preliminar relevante para o desenvolvimento da espectrometria de massas que merece ser citado foi a descoberta da formação de um fluxo de luz e da geração de cargas elétricas em um tubo de descarga luminosa por Goldstein em 1886. O arranjo experimental desse tubo possibilitou a geração de íons carregados positivamente e foi a fonte de íons usada nos primeiros espectrômetros de massas [2-3; 72-73].

Joseph John Thomson foi o primeiro cientista a desenvolver um espectrômetro de massas e é por isso considerado “pai da espectrometria de massas”. Seu espectrógrafo de massas parabólico foi desenvolvido em 1907 e aperfeiçoado em 1910 [2; 73].

Nesse equipamento, representado de maneira simplificada na Figura 16, os íons positivos eram formados em um tubo de descarga e então acelerados e arremessados para um campo analisador, sendo a direção do feixe de íons colimada por uma fenda. No campo analisador, os íons eram desviados pela sobreposição de um campo elétrico e um campo magnético orientado paralelamente ao feixe de íons, onde as mudanças da trajetória dos íons em uma curvatura formando parábolas eram detectadas por uma placa fotossensível [2; 72-73].

Figura 16 - Representação simplificada do espectrógrafo de massas parabólico de Thomson



Fonte: adaptado de [73]

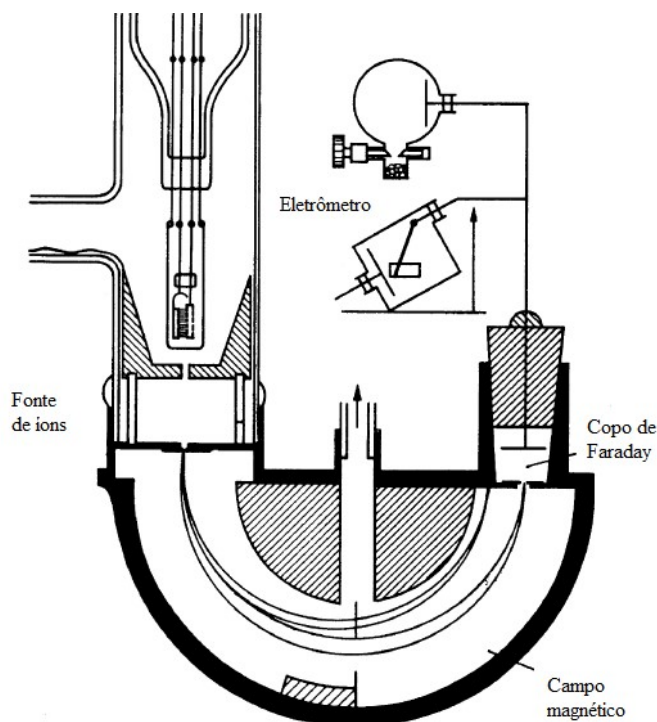
Ao introduzir uma amostra do gás neônio em seu instrumento, Thomson observou a existência de duas parábolas e concluiu que os átomos do gás neônio possuíam duas massas atômicas diferentes: Ne-20 e Ne-22 [3; 22; 74]. Esta foi então a descoberta de isótopos estáveis pela técnica de espectrometria de massas.

Francis Willian Aston começou a trabalhar com Thomson na separação de isótopos usando espectrometria de massas e o ajudou no aprimoramento de seu equipamento original [73]. Através de seu significativo e reconhecido trabalho, Aston detectou a grande maioria dos isótopos que foram descobertos em sua época (212 de um total de 287 isótopos naturais), [22; 72].

Outro nome que merece destaque no histórico de desenvolvimento da espectrometria de massas é o de Arthur Jeffrey Dempster. Nesse mesmo período que Aston se dedicou na determinação das massas de isótopos, Dempster se dedicou na determinação das abundâncias isotópicas [22].

Em 1918, Dempster construiu um espectrômetro de massas com campo magnético fixo em ângulo de 180°, com uma fonte de íons por bombardeamento de elétrons e com um sistema de detecção elétrico [2; 73]. Conforme representado na Figura 17, os íons gerados na fonte de ionização por bombardeamento de elétrons eram acelerados por uma fenda e então direcionados para o campo do setor magnético, onde eram separados de acordo com sua massa através da alteração gradual da potência do campo magnético, para então serem coletados em um copo de Faraday e medidos em um eletrômetro [2; 73].

Figura 17 - Espectrômetro de massas de Dempster



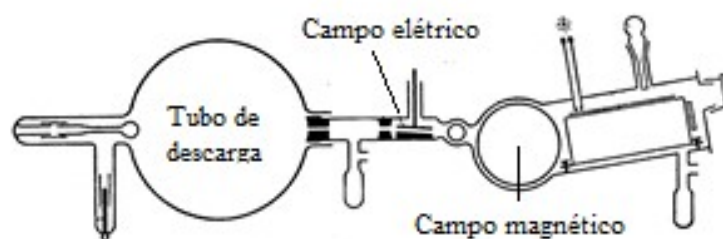
Fonte: adaptado de [73]

Em um analisador de setor magnético, os íons são submetidos a um campo magnético que faz com que eles sejam desviados ao longo de caminhos curvos de maneira que cada íon tenha um único raio de curvatura ou trajetória de acordo com sua relação m/z [23]. Somente íons de um único valor m/z terão a trajetória correta para focar o íon na fenda de saída do detector, de maneira que ao alterar a tensão de aceleração (V) ou a intensidade do campo

magnético (H), íons com diferentes valores de m/z são focalizados e é possível obter um espectro de massas completo [23].

Ao dar continuidade ao trabalho de Thomson, Aston desenvolveu seu primeiro espectrômetro de massas em 1919 [74]. Aston empregou sistemas similares ao de Thomson, no entanto foi aplicada outra forma de focar íons [2; 73]. Conforme pode ser visualizado na Figura 18, em seu instrumento, o campo elétrico e o campo magnético eram aplicados de forma sucessiva, e não simultânea como no instrumento de Thomson. Esta nova geometria permitiu uma maior resolução, visto que o feixe iônico ao passar pelo campo elétrico sofria uma aceleração e colimava apenas os íons de mesma velocidade para então serem direcionados ao campo magnético aonde ocorria sua separação de acordo com sua relação massa/carga (primeiro instrumento com foco de velocidade de íons) [72].

Figura 18 - Espectrômetro de Massas de Aston



Fonte: adaptado de [72]

Desde então, o avanço tecnológico na evolução da técnica de espectrometria de massas tem ocorrido de maneira significativa e acelerada, o que gerou uma ampla e complexa variedade de instrumentos [3]. Desenvolvimentos tecnológicos têm permitido o desenvolvimento de espectrômetros de massas cada vez mais sensíveis, flexíveis, robustos e com melhores desempenhos analíticos [72].

O próprio Aston continuou suas pesquisas nessa área e concebeu mais dois espectrômetros de massas: o segundo em 1921 e o terceiro em 1937 [2; 73]. O segundo espectrômetro de massas de Aston usava placas curvas com baterias para produzir um campo elétrico e um ímã grande e pesado para produzir um campo magnético [2; 73]. Já, no terceiro foi construído um campo magnético aprimorado, um sistema de fenda para focalizar os feixes de íons carregados que podia ser ajustado externamente e uma placa fotográfica mais sensível [2; 73]. Este último instrumento era cerca de cem vezes mais preciso na determinação de massas dos íons separados quando comparado ao seu primeiro instrumento [2; 73].

Desenvolvimentos em ótica de íons permitiram melhorias adicionais com relação ao poder de resolução, sensibilidade e limites de detecção de elementos. Foi quando Dempster desenvolveu em 1929 um espectrômetro de massas com dupla focalização (focagens direcional e de velocidade simultâneas), onde o primeiro analisador focalizava os íons com mesma energia cinética e o segundo separava os íons de acordo com sua relação m/z , permitindo assim uma elevada capacidade de separação dos íons [22; 73]. Este tipo de espectrômetro de massas deu início a uma nova era dos chamados instrumentos de alta resolução [73].

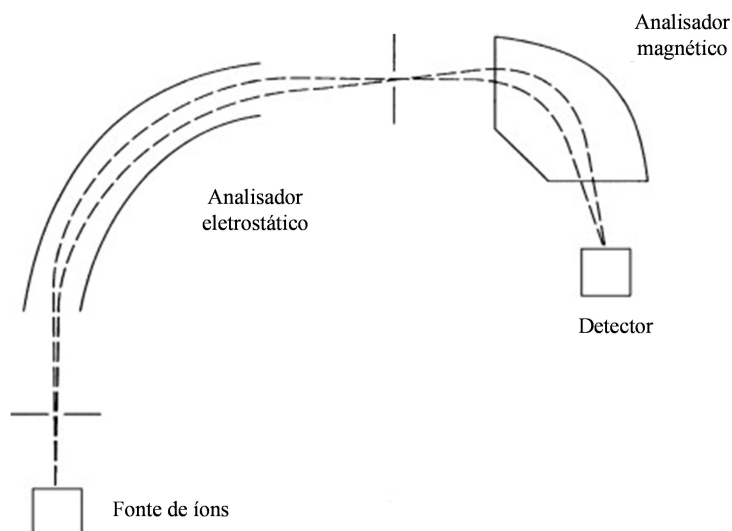
Alfred Otto Carl Nier foi um grande revolucionário na história da espectrometria de massas. Ele projetou em 1940 um novo tipo de instrumento com campo magnético único que era consideravelmente mais simples e barato em comparação com o de dupla focalização [73].

Nier desenvolveu diversas aplicações significativas e reconhecidas da espectrometria de massas. Um dos trabalhos que merece destaque foi a utilização de um espectrômetro de massas conhecido como CALUTRON (*California University Cyclotron*) para separação de isótopos de urânio e produção de U-235 durante o Projeto *Manhattan* [2; 22; 36].

Embora Nier estivesse interessado principalmente na pesquisa de isótopos, ele também se dedicou na aplicação dessa técnica para análises de misturas complexas de hidrocarbonetos em refinarias de petróleo. Assim, uma nova área de espectrometria de massas começou em 1942 com a construção do primeiro espectrômetro de massas comercial para análise orgânica [73].

Em seguida, em 1952, Nier em parceria com Johnson desenvolveram um novo sistema de separação de íons com dupla focalização composto por um analisador eletrostático de 90° e um analisador magnético de 60° representado em um esquema simplificado na Figura 19 [2; 22]. Este sistema ficou conhecido como geometria Nier-Johnson e até hoje é a base de espectrômetros de massas de alta resolução [22].

Figura 19 - Esquema simplificado de um espectrômetro de massas com geometria Nier-Johnson

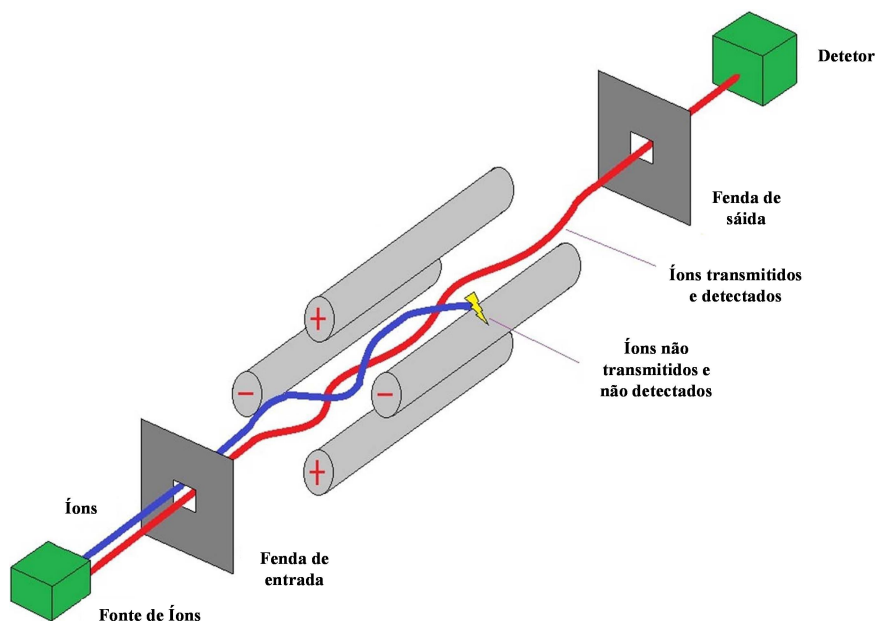


Fonte: adaptado de [75]

Uma grande evolução na espectrometria de massas ocorreu com o surgimento do analisador quadrupolar na década de 60, pois permitiu uma diminuição significativa no peso, tamanho e preço dos instrumentos, além de um menor tempo de análise [73].

Conforme pode ser visualizado no esquema ilustrativo da Figura 20, este analisador é constituído por quatro barras cilíndricas metálicas equidistantes, nas quais são aplicados potenciais elétricos de corrente contínua (DC) e de radiofrequência (RF) em cada par de barras opostas (sinais trocados), de tal forma que se estabelece um campo elétrico quadrupolar oscilante no qual os íons se movem por entre essas barras [3; 22; 76]. Para o íon conseguir atravessar o quadrupolo, ele precisa ficar dentro de uma rota muito específica, de tal forma que apenas os íons com determinada relação m/z conseguem atravessar todo o percurso entre as barras; os outros íons serão eliminados por sua trajetória instável [3; 22; 76]. A variação das tensões DC e RF permite então a separação e posterior detecção de outros íons presentes na amostra [22].

Figura 20 - Analisador do tipo quadrupolo



Fonte: adaptado de [77]

Finnigan introduziu o primeiro espectrômetro de massas quadrupolo comercial em 1968 e até hoje são os analisadores de massas mais amplamente usados em espectrometria de massas [73].

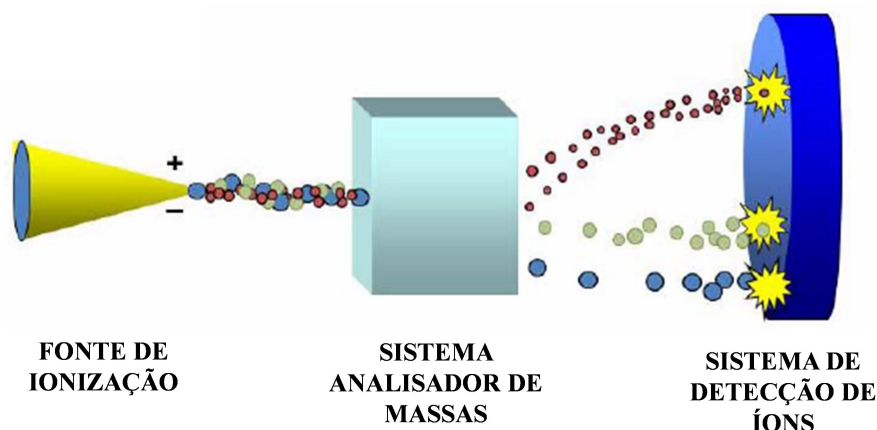
Outro grande progresso se deu com o desenvolvimento da técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) que se iniciou da década de 70, mas somente demonstrou viabilidade comercial na década de 80 [72]. Desde então, este tipo de espectrometria experimentou um crescimento exponencial e passou a ser amplamente empregado tanto como detector elementar quanto como dispositivo para medir razões isotópicas [23; 73].

Devido aos rápidos desenvolvimentos tecnológicos, novos instrumentos de espectrometria de massas continuaram e continuarão a ser introduzidos [23]. Hoje em dia, existem diversos fabricantes de espectrômetros de massas que produzem uma grande variedade de tipos desses instrumentos de medição para aplicações bastante diferentes. Técnicas avançadas de espectrometria de massas estão bem estabelecidas entre uma infinidade de métodos analíticos e atuam como uma poderosa ferramenta para tópicos de pesquisa de alta tecnologia e para análises de rotina diária em muitos laboratórios ao redor do mundo [73].

2.8.1 O espectrômetro de massas

Pode-se definir um espectrômetro de massas como um instrumento capaz de produzir, acelerar, transmitir, separar, coletar e medir íons [22]. É basicamente constituído por três sistemas básicos representados na Figura 21: uma fonte de ionização, um sistema analisador de massas e um sistema de detecção de íons [12; 56].

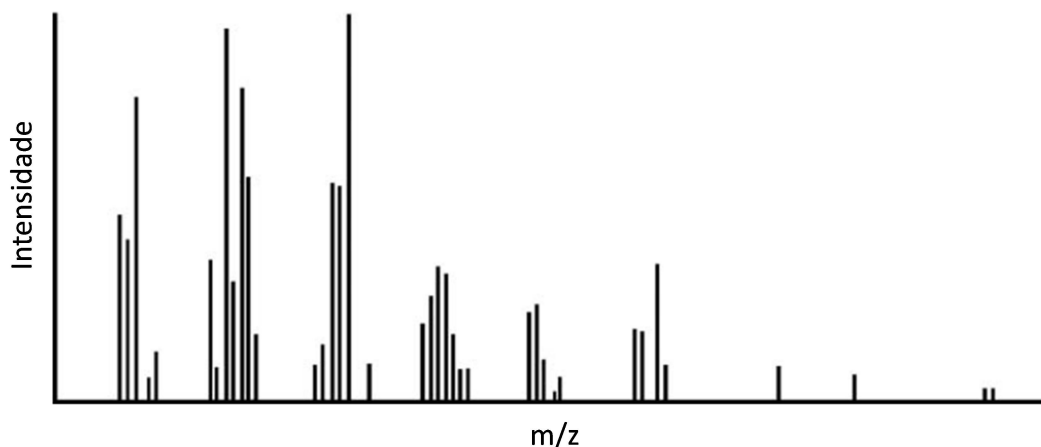
Figura 21 - Componentes básicos de um espectrômetro de massas



Fonte: adaptado de [12]

O funcionamento do espectrômetro de massas, de uma maneira bem simplificada, pode ser descrito da seguinte forma: após introdução da amostra, as moléculas são convertidas em íons em fase gasosa por uma fonte de ionização e são aceleradas para um sistema analisador de massas, sendo este responsável por coletar as massas ionizadas e separá-las com base na relação massa/carga (m/z), para em seguida serem deslocadas, discriminadas e identificadas por um sistema de detecção que converte o feixe de íons em um sinal elétrico, resultando em um registro de intensidades relativas de sinais correspondentes aos principais constituintes de uma amostra [72]. Este registro é denominado de espectro de massas e é gerado por um sistema de coleta e processamento de dados (computador).

O espectro de massas é um gráfico 2D da intensidade de íons em função da razão massa/carga. Sendo assim, os picos no espectro de massas correspondem às abundâncias dos íons com a indicação de sua respectiva massa, o que permite a identificação de elementos e isótopos presentes na amostra. Um exemplo de espectro de massas da molécula $C_9H_{18}O$ está apresentado na Figura 22.

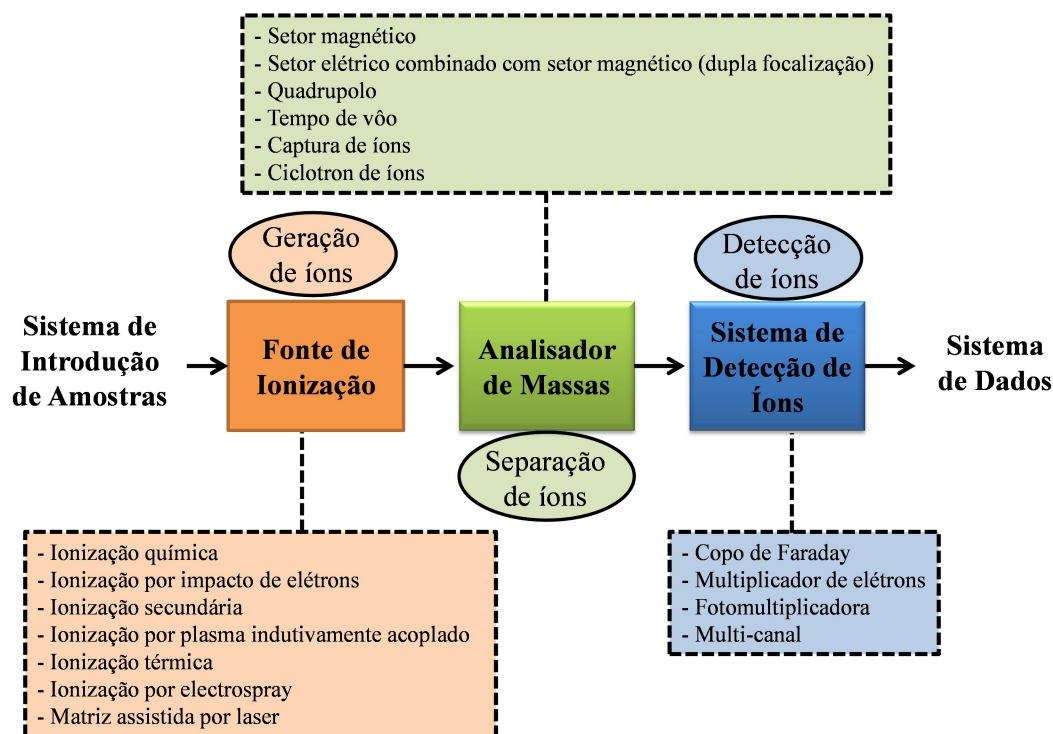
Figura 22 - Espectro de massas da molécula C₉H₁₈O

Fonte: [75]

A operação bem-sucedida de um analisador de massas requer um caminho livre de colisões para íons. Para conseguir isso, a pressão na seção do analisador do espectrômetro deve estar idealmente abaixo de 10^{-6} torr [23]. Sendo assim, outro sistema importante presente em todos os espectrômetros de massas é o sistema de vácuo existente para eliminar os gases interferentes da atmosfera interna ao espectrômetro. O objetivo é o de permitir que os íons cheguem ao detector sem sofrer colisões com moléculas interferentes, pois tais colisões poderiam produzir um desvio da trajetória dos íons e/ou reações indesejadas [78].

O desenvolvimento de tecnologias de geração, transmissão, focalização e detecção de íons, bem como avanços no setor de vácuo e na área computacional, permitiram a existência de uma diversidade de tipos de fontes de íons, analisadores e detectores e a combinação desses sistemas gera uma ampla variedade de técnicas de espectrometria de massas [3; 79]. As principais configurações entre os componentes básicos de um espectrômetro de massas estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Componentes básicos de um espectrômetro de massas com suas possíveis configurações



Fonte: adaptado de [72-73]

Além disso, é possível fazer o acoplamento entre técnicas de espectrometria de massas com outras técnicas, especialmente com técnicas de cromatografia, ampliando ainda mais a diversidade e a versatilidade de aplicações.

A seleção do tipo de técnica de espectrometria de massas a ser empregada depende basicamente dos seguintes fatores:

- do objetivo da análise;
- das características químicas e físicas da amostra a ser analisada;
- da sensibilidade requerida para a determinação do elemento ou composto de interesse;
- da quantidade de amostra disponível;
- do tempo disponível para execução das análises [72].

Os requisitos de qualidade estabelecidos pela AIEA para medições de concentração e composição isotópica do urânio presente em amostras ambientais por esfregação são atualmente alcançados pelas técnicas de ICP-MS e TIMS [80-82]. Ambas as técnicas foram empregadas na execução desse trabalho.

2.8.2 A espectrometria de massas com fonte de plasma induzido

A espectrometria de massas com fonte de plasma induzido é uma técnica bem estabelecida e consolidada para análise de traços e ultratraços de elementos até o nível de fentogramas (10^{-15} g) e possui milhares de instrumentos em uso ao redor do mundo [22; 68; 83-84]. Com sua capacidade de fornecer análises multielementares muito sensíveis, exatas e precisas, o ICP-MS se tornou uma das mais importantes técnicas de espectrometria de massas [85].

Trata-se de um instrumento muito versátil, pois é capaz de analisar quase todos os elementos da tabela periódica em soluções, sólidos e gases. As amostras na forma de solução são vaporizadas em um nebulizador. As amostras na forma sólida são analisadas através do acoplamento de um sistema de ablação a laser. Já as amostras na forma gasosa são introduzidas diretamente no espectrômetro [74].

Para se ter uma noção das dimensões desse instrumento, uma foto de um típico ICP-MS pode ser visualizada na Figura 24.

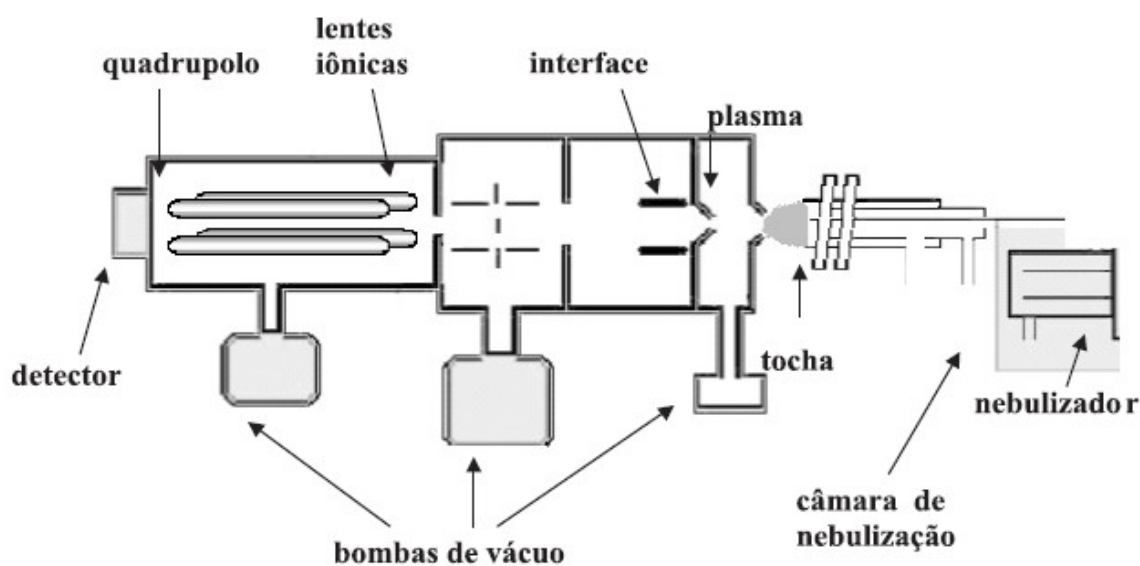
Figura 24 - Espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido



Fonte: [12]

O diagrama esquemático de um ICP-MS está representado na Figura 25 e o seu funcionamento está detalhado a seguir.

Figura 25 - Diagrama esquemático de um ICP-MS



Fonte: adaptado de [86]

Existem diversos métodos de introdução da amostra, no entanto, o método mais amplamente utilizado é o de nebulização constituído por um nebulizador e uma câmara de nebulização [72]. A função do nebulizador é transformar o fluxo de amostra líquida em um aerosol finamente disperso (névoa de partículas) [23]. A câmara de nebulização separa as gotículas maiores das menores, de modo que apenas as menores são capturadas no fluxo de gás do nebulizador e são transportados para o plasma [23].

Entre as várias fontes de ionização existentes na espectrometria de massas, o ICP-MS possui uma fonte de plasma, sendo essa uma fonte muito eficiente [23]. O plasma é gerado pelo escoamento de um gás através de um campo magnético, cuja energia é gerada a partir de um gerador de radiofrequência [22].

Um plasma é um gás ionizado macroscopicamente neutro (mesmo número de partículas positivas e partículas negativas) [22; 23]. Argônio, hélio, nitrogênio e oxigênio são os gases normalmente empregados para a formação do plasma. Dentre estes, o argônio é o mais utilizado devido ao seu menor custo e por apresentar potencial de ionização suficiente para ionizar a maioria dos elementos da tabela periódica [2].

A temperatura no interior do plasma é muito elevada (aproximadamente 8.000 K) e a amostra ao passar pelo plasma passa pelos seguintes processos: dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização [72].

Ao serem transportados para o analisador de massas, os íons passam por uma interface entre uma região com pressão atmosférica para uma região sob alto vácuo

(aproximadamente 10^{-6} Torr) [2]. Essa região de interface consiste em dois cones metálicos, geralmente de níquel, cada um com um pequeno orifício (0,6 - 1,2 mm), onde os íons são guiados para o interior do analisador de massas [87].

Uma vez que os íons tenham sido extraídos com sucesso da região de interface, eles são direcionados a lentes que servem para colimar os íons ao analisador de massas. Ou seja, as lentes focalizam e otimizam a transmissão dos íons para o analisador de massas, sendo portanto, essenciais para a sensibilidade geral do instrumento porque os íons dispersos não serão detectados [23].

O analisador de massas mais comumente empregado em um ICP-MS é o do tipo quadrupolo (cerca de 90%) [23]. Além do analisador de massas quadrupolar, uma outra unidade de quadrupolo pode ser usada como célula de colisão / reação para remover os íons indesejados através da filtragem de massa, melhorando assim a precisão do instrumento [23].

O processo final é converter os íons em um sinal elétrico com um detector de íons. Este sinal eletrônico é então processado por um sistema de manipulação de dados e depois convertido em concentração de analito usando padrões de calibração [87].

Em princípio, a maioria dos elementos da tabela periódica pode ser detectada pelo ICP-MS, mas para alguns elementos há limitações devido a interferências espectrais. Esta limitação pode ser facilmente superada com o emprego de analisadores de setor magnético (dupla focalização) que possuem uma maior resolução de massa, superando assim as interferências isobáricas típicas ou com o emprego das células de reação / colisão [85].

O ICP-MS é uma das opções mais adequadas para a determinação da quantidade de urânio presente em baixas concentrações e de suas razões de abundância isotópica em amostras ambientais, sendo portanto, útil para verificação de informações para fins de salvaguardas nucleares [12; 56].

2.8.3 A espectrometria de massas por termoionização

O desenvolvimento da espectrometria de massas por termoionização abriu a possibilidade de medições de razões isotópicas mais precisas e exatas [26; 73].

Por esse motivo, o TIMS passou a ser considerada a principal técnica para medição da composição isotópica de urânio em amostras ambientais por esfregaço pela AIEA, a fim de permitir conclusões com maior confiabilidade para fins de salvaguardas nucleares [88-89].

Para se ter uma noção das dimensões desse instrumento, a Figura 26 mostra uma foto de um típico espectrômetro de massas por termoionização.

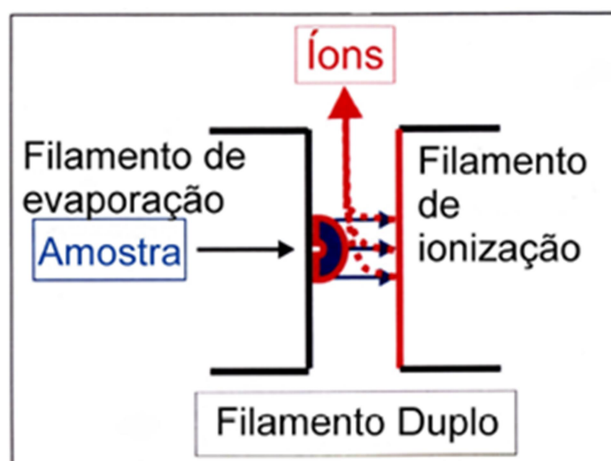
Figura 26 - Espectrômetro de massas por termoionização



Fonte: [12]

Nesta técnica, conforme pode ser visualizado na Figura 27, os íons da amostra são formados pelo efeito de ionização térmica. Uma solução líquida contendo a amostra é preparada e depositada em um filamento metálico que é então aquecido. As espécies evaporadas entram em contato com um feixe de elétrons emitidos por um segundo filamento metálico, colocado em paralelo com relação ao outro filamento, gerando assim a ionização da amostra que é então encaminhada para um analisador do tipo setor magnético [22; 74].

Figura 27 - Processo de ionização de um TIMS



Fonte: [22]

2.8.4 Comparação entre o ICP-MS e o TIMS

A precisão da razão isotópica obtida com o instrumento ICP-MS é cerca de dez vezes inferior quando comparada com a precisão obtida usando o TIMS. O TIMS é capaz de fornecer uma excelente precisão de razão isotópica de até 0,01%, já o ICP-MS com analisador do tipo quadrupolo de até 0,1% [23; 73].

Mesmo quando operados para obter a maior precisão possível, o ICP-MS com analisador do tipo quadrupolo não consegue igualar o desempenho do TIMS. A introdução de algumas melhorias e modificações em um ICP-MS convencional, como a introdução de uma célula de colisão / reação, permite alcançar uma precisão de razão isotópica de até 0,05% [23].

No entanto, o ICP-MS também apresenta algumas vantagens quando comparado com o TIMS: maior versatilidade para analisar amostras com diferentes matrizes e em diferentes estados físicos e maior rapidez no preparo da amostra e na execução da análise [56; 74].

Para o TIMS, é necessário realizar uma preparação extensiva das amostras para separar os elementos de interesse da matriz de modo a obter uma pequena quantidade em forma suficientemente pura que possa ser depositada no filamento [23].

O rendimento de análise do ICP-MS é mais rápido, pois permite a determinação de vários isótopos em cada amostra preparada. Este é um atributo positivo quando comparado com determinações isotópicas envolvendo o TIMS para os quais pode ser necessária uma limpeza extensiva e pré-concentração de amostras [23].

As desvantagens de ambos os espectrômetros de massas são:

- Elevados custos de aquisição e de manutenção;
- Tamanho ocupado por estes instrumentos no laboratório;
- Necessidade de manter um elevado padrão de limpeza para evitar interferentes nas análises; e
- Necessidade de analistas treinados e experientes para operação em função da complexidade dos instrumentos.

2.9 Metodologias de preparação de amostras ambientais por esfregaço

O objetivo da preparação da amostra é transformá-la em uma forma apropriada que permita sua análise. As técnicas analíticas de espectrometria de massas para análise de amostras ambientais por esfregaço requerem o emprego de amostras altamente purificadas, livres de interferentes como orgânicos e metais pesados, para garantir a qualidade da medição de alta precisão [70; 80].

Considerando o baixo teor de urânio presente nas amostras de esfregaços coletadas nas instalações nucleares, existe um grande potencial de contaminação durante o processamento químico de uma amostra em um ambiente típico de laboratório, sendo assim, é fundamental manter um controle rigoroso de limpeza nas atividades de preparação da amostra [90].

Nesse contexto, as recomendações são de usar apenas reagentes de alta pureza e de realizar o manuseio e a preparação das amostras em ambientes laboratoriais com classificação de sala limpa. Se salas limpas não estiverem disponíveis, recomenda-se que o laboratório esteja em uma área onde não haja nenhuma operação nas proximidades na qual urânio seja manuseado [60]. Além disso, algumas etapas de manuseio e preparação das amostras devem ser executadas em capelas de fluxo laminar que filtram o ar do laboratório por meio de filtros HEPA (*High Efficiency Particulate Arrestance*) [60]. Os filtros HEPA são compostos por finas folhas porosas de fibras de vidro e a filtragem de ar com esses filtros auxilia no controle da contaminação do ar [26].

Existem duas abordagens principais de análise de amostras ambientais coletadas por esfregaço. Elas podem ser analisadas em sua totalidade (análise em massa) ou em partículas individuais [2; 18]. A análise em sua totalidade é uma técnica destrutiva que requer a dissolução completa do esfregaço e é realizada para medição da concentração e da composição isotópica média do elemento de interesse contido na amostra [3; 18; 83]. Por outro lado, a análise de partículas é uma técnica não-destrutiva que envolve a medição de partículas individuais de modo a obter informações mais específicas da partícula analisada [3].

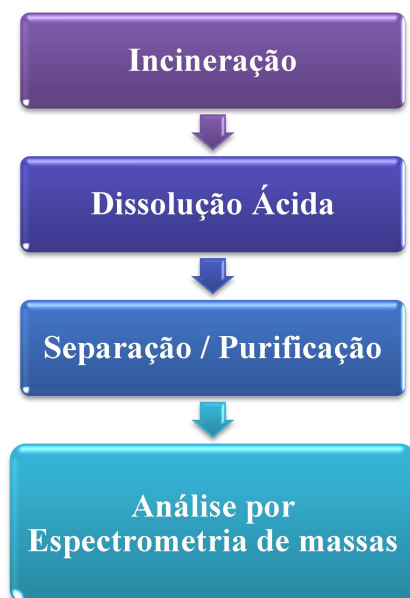
A análise de partículas é uma abordagem poderosa porque fornece informações sobre proporções de isótopos, morfologia e estrutura que podem ser usadas para fornecer uma imagem mais abrangente das atividades nucleares realizadas na instalação [18]. Isso torna a avaliação dos resultados analíticos em relação às atividades declaradas mais eficaz na

detecção de uma possível anomalia [91]. Normalmente, as análises de partículas são realizadas usando as técnicas de análises de traços de fissão por espectrometria de massas por termoionização (FT-TIMS), de espectrometria de massas de íons secundários (SIMS) e de espectrometria de massas com fonte de plasma induzido com sistema de ablação a laser acoplado (LA-ICP-MS) [24].

Entretanto, o método de preparação de amostras mais usual é o que faz a análise do esfregaço em sua totalidade, também chamado de análise em massa ou digestão total, já que o esfregaço é totalmente digerido em uma solução ácida [3]. A maioria dos laboratórios usa espectrometria de massas por termoionização (TIMS) e espectrometria de massas de plasma com fonte de plasma induzido (ICP-MS) para realização das medições da concentração e da composição isotópica média do elemento de interesse contido na amostra [12; 24].

No método de análise em massa, a determinação de urânio em amostras ambientais por espectrometria de massas requer um processo extenso e demorado que basicamente inclui as etapas de decomposição por incineração, de dissolução do resíduo da incineração, de separação e purificação de plutônio e urânio de outros componentes e radionuclídeos presentes e, por fim, de medição da amostra [90]. O fluxograma simplificado dos procedimentos envolvidos no processo de digestão total está representado na Figura 28.

Figura 28 - Fluxograma simplificado dos procedimentos envolvidos na análise do esfregaço em sua totalidade



O processo começa com a decomposição da matriz orgânica que é feita por incineração de alta temperatura, resultando em um resíduo que se dissolve facilmente em uma solução ácida [12; 90]. Usualmente, emprega-se ácido nítrico de alta pureza, com a adição de

pequenas quantidades de ácido fluorídrico. As amostras ambientais também podem ser totalmente dissolvidas por lixiviação ácida assistida por ultrassom ou digestão ácida assistida por micro-ondas [3].

Após a dissolução ácida do resíduo da incineração, a subsequente etapa de separação / purificação do plutônio e urânio é necessária para remover os elementos interferentes que podem produzir interferências na análise espectrométrica [12; 68; 92].

A separação / purificação é realizada por técnicas baseadas em cromatografia de troca iônica, extração por solvente ou cromatografia de extração. O uso de resinas comerciais de troca iônica da empresa *Eichrom Industries* (resinas *UTEVA*[®] e *TEVA*[®]) mostrou ser um método muito eficaz para separação do urânio e do plutônio [70; 84]. As separações são realizadas com base em suas diferentes características de absorção dos respectivos complexos aniônicos de urânio e plutônio que se formam em ácido nítrico e ácido clorídrico [90].

A resina *UTEVA*[®] consiste em um extrator de diamil amilfosfonato (*diamyl amyolphosphonate* - DAAP) absorvido em um suporte polimérico inerte [84; 93]. Essa resina absorve urânio VI e actinídeos tetravalentes (tório IV, neptúnio IV e plutônio IV) de solução ácida de nitrato, enquanto os nuclídeos trivalentes não são retidos [84; 93-94]. A absorção dos actinídeos tetravalentes aumenta com o aumento da concentração de ácido nítrico e a eluição do urânio absorvido da resina pode ser realizada com ácido nítrico ou ácido clorídrico diluído [84; 93-94].

Após a etapa de separação / purificação, a amostra é normalmente dividida de modo que possam ser realizadas análises por mais de uma técnica de espectrometria. Além disso, parte da amostra pode ser arquivada caso seja necessário fazer outras análises [4].

Para fins de salvaguardas nucleares, a quantificação exata e precisa da composição elementar e isotópica do urânio e plutônio possivelmente presente em amostras ambientais é realizada por uma rede global de laboratórios credenciados pela AIEA, incluindo os laboratórios da própria Agência localizados em Seibersdorf na Áustria [68].

2.10 Os laboratórios analíticos da AIEA

É primordial que a AIEA disponha de laboratórios que lhe permita desempenhar as suas responsabilidades analíticas no âmbito do programa de salvaguardas.

Os laboratórios da AIEA devem ser referências mundiais, pois a comunidade internacional precisa confiar nas conclusões do Departamento de Salvaguardas relativas ao não desvio de material nuclear [19; 95]. Além disso, os laboratórios da AIEA são essenciais para garantir os seus esforços em ajudar os Estados-Membros a obter acesso a tecnologias nucleares para fins pacíficos [96].

No início da década de 70, a AIEA decidiu construir o Laboratório Analítico de Salvaguardas (*Safeguards Analytical Laboratory - SAL*) em Seibersdorf, na Áustria, com a tarefa de analisar amostras coletadas rotineiramente em usinas nucleares [5]. Contudo, desde sua concepção já não era esperado que esse laboratório conseguisse atender toda demanda de análises para fins de salvaguardas nucleares, pois o escopo de salvaguardas da AIEA aumenta rapidamente e o número de amostras a serem analisadas cresce exponencialmente [5].

À medida que o número e os tipos de amostras aumentaram devido à expansão da indústria nuclear e ao crescimento das atividades de salvaguardas, era essencial que o Departamento de Salvaguardas melhorasse sua produtividade, buscando maior eficiência sem comprometer a credibilidade e a qualidade de suas conclusões de salvaguardas [46]. Uma das medidas tomadas pela AIEA foi o estabelecimento, a partir de 1975, de uma Rede de Laboratórios Analíticos (*Network of Analytical Laboratories - NWAL*), da qual diversos laboratórios analíticos (cerca de 20 laboratórios) pertencentes aos Estados-Membros foram credenciados [5].

Esta rede foi estabelecida para atender a três necessidades básicas:

- 1) aplicar métodos analíticos que o SAL não realiza;
- 2) dividir a alta demanda de análise de amostras coletadas durante as inspeções de salvaguardas; e
- 3) permitir intercomparações regulares entre as medições de modo a garantir a alta qualidade e uniformidade das análises e aumentar a confiança dos resultados obtidos [11].

Os laboratórios da NWAL devem ser capazes de atender uma série de exigências relacionadas com limite de detecção, precisão e exatidão dos ensaios, além de possuir um Sistema de Garantia da Qualidade e atender demais requisitos da norma ISO 17025 (Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração), sendo tais requisitos auditados periodicamente pela AIEA [10; 97].

Um rigoroso controle de qualidade é essencial para manter a confiança nos resultados. Este controle é obtido de duas maneiras: internamente, por meio do uso de materiais de referência certificados (MRC) e de métodos analíticos validados; e externamente por meio da participação em programas de comparação interlaboratorial [44].

Um laboratório que esteja realizando a análise de urânio e/ou plutônio para salvaguardar a conformidade legal de acordos internacionais deve demonstrar precauções rigorosas para evitar qualquer tipo de contaminação da amostra durante o seu manuseio, de modo que não haja risco de levar a conclusões de salvaguardas imprecisas ou errôneas [12; 26]. A contaminação pode ser definida como uma adição não intencional do analito de interesse à amostra por meio de causas externas [26].

Na análise de ultratraços, os efeitos da contaminação do ar, móveis de laboratório, equipamentos, recipientes, reagentes e até humanos tornaram-se cada vez mais importantes, pois a alta sensibilidade dos métodos instrumentais reduziu os limites de detecção para até fentogramas (10^{-15} g) [26].

Neste sentido, as análises de amostras ambientais contendo materiais nucleares com níveis de ultratraços requerem o uso de uma infraestrutura laboratorial com classificação de sala limpa [24; 26].

Nas salas limpas, a quantidade de partículas presente no ambiente é controlada por meio de dois mecanismos. O primeiro mecanismo é obtido através de um fluxo de ar laminar para remoção das partículas da área de trabalho com alta eficiência, desde que o fluxo de ar permaneça laminar, visto que a turbulência reduz severamente a eficiência da remoção de partículas. O segundo método de controle de partículas é obtido através da manutenção dos diferenciais de pressão entre as salas [26].

Paralelamente ao “Programa 93+2”, a AIEA inaugurou em 1996 um laboratório limpo de Classe 100 como parte do SAL para cumprir os requisitos especiais para o manuseio de amostras ambientais [10; 64].

Em meados dos anos 2000, tornou-se óbvio que a AIEA precisava modernizar suas instalações para melhoria da capacitação de serviços analíticos para fins de salvaguardas. Logo foi lançado um projeto de aprimoramento das capacidades dos serviços analíticos de salvaguardas, chamado *Enhancing Capabilities of the Safeguards Analytical Service - ECAS* e uma significativa modernização das instalações foi concluída no final de 2015 [19; 98]. Esse projeto, entre outros fatos, aumentou a capacidade de análises dos laboratórios,

melhorou a sensibilidade dos métodos analíticos e forneceu mais infraestrutura para treinamento de inspetores e funcionários dos laboratórios pertencentes aos Estados-Membros [98].

Sendo assim, atualmente o SAL é composto por duas modernas instalações: o Laboratório de Materiais Nucleares (*Nuclear Material Laboratory* - NML) e o Laboratório de Amostras Ambientais (*Environmental Sample Laboratory* - ESL).

Com relação às amostras ambientais coletadas por esfregaços, as funções do ESL incluem a triagem, a distribuição, a análise e o arquivamento dessas amostras, além da preparação de kits para a coleta das amostras durante as inspeções [12; 43-44; 64].

Os esforços empreendidos no projeto ECAS englobam não só investimentos para aquisição de equipamentos e modernização dos seus laboratórios próprios e da rede NWAL, como também engloba a qualificação de outros laboratórios em Estados-Membros para realização de análises ambientais e análises de caracterização do material nuclear com o objetivo de melhor distribuir a carga de análise das amostras coletadas nas inspeções e, assim, reduzir os tempos de resposta [43; 88; 99].

Atualmente, os inspetores da AIEA coletam diversas centenas de amostras ambientais por ano em instalações nucleares em todo o mundo e os laboratórios da AIEA e da rede NWAL realizam milhares de medições em tais amostras [11; 44]. O ESL analisa apenas cerca de 20% - 30% das amostras ambientais anuais fornecidas pelos inspetores da AIEA, pois o NWAL tem capacidade para realizar a maioria dos tipos de análises para amostras ambientais [99].

Para manter a confidencialidade do processo, as amostras são submetidas a um rigoroso sistema de rotulagem que retira a identidade do país e do local de coleta para então serem enviadas aos laboratórios pertencentes à rede NWAL [14; 64; 66].

Entre as amostras enviadas pela AIEA, há também amostras em branco e de controle de qualidade para avaliar as medições com relação aos padrões definidos e monitorar a ocorrência de resultados errôneos [11; 14].

É essencial que o sistema de salvaguardas esteja em contínuo aperfeiçoamento visto que a perspectiva é de que o número de amostras coletadas e medições realizadas aumentem cada vez mais, pois o campo da tecnologia nuclear não para de crescer, o que só faz aumentar a quantidade de material nuclear e o número de instalações nucleares sob as Salvaguardas da AIEA. Além disso, novos acordos de salvaguardas são estabelecidos e entram em vigor. As

demandas também aumentam à medida que mais instalações são desativadas, gerando necessidades adicionais para verificar a embalagem, movimentação e disposição de materiais nucleares [6].

2.11 A capacitação do Brasil para realização de análises em amostras ambientais para fins de salvaguardas nucleares

Embora tenham sido poucos os trabalhos executados no Brasil em análises de amostras ambientais para fins de salvaguardas nucleares, estes trabalhos são de grande relevância por demonstrarem a capacitação brasileira para realização desse tipo de análise.

A pequena quantidade de trabalhos mencionada acima é facilmente explicável, tanto pela necessidade de coletar amostras nas proximidades ou até mesmo no interior de instalações nucleares, quanto pelo fato de envolver o manuseio de materiais nucleares, mesmo que em baixas quantidades. Ademais, os espectrômetros de massas ICP-MS e TIMS são instrumentos de alto custo e exigem que sejam operados por analistas experientes [100].

José M. Godoy do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) pertencente à CNEN foi um dos primeiros pesquisadores brasileiros a realizar trabalhos com amostras ambientais para medições de radioisótopos de interesse. Na década de 80, o autor publicou um método analítico sequencial para separação desses radioisótopos [101]. Já na década seguinte, o método foi aperfeiçoado [102].

Os trabalhos iniciais de Godoy *et. al.* permitiram a determinação de radioisótopos de interesse a partir da mesma alíquota de praticamente qualquer tipo de amostra ambiental (água, solo, sedimentos marítimos). Estes trabalhos deram início ao entendimento de metodologias de preparação de amostras ambientais para medições pela técnica de espectrometria de massas [101-102].

Com relação ao histórico de desenvolvimento da capacitação analítica brasileira para medição de amostras ambientais para fins de salvaguardas, é importante mencionar o programa de cooperação iniciado na década de 90 pela ABACC com a assistência do Departamento de Energia dos Estados Unidos (*Department of Energy* - DOE). O programa foi concebido para melhorar a competência técnica do Brasil e da Argentina na realização de análises deste tipo de amostras, no qual foram realizados treinamentos de pessoal e exercícios de comparação interlaboratorial [21; 103]. Os laboratórios participantes deste programa estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3 - Relação de laboratórios participantes do programa desenvolvido pela ABACC com assistência do DOE

| Laboratório | Instituição | Localização |
|--|---|-------------------------------------|
| Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD | Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN | Rio de Janeiro, Brasil |
| Laboratório de Análises Químicas | Dioxitek | Córdoba, Argentina |
| Laboratório de Medições Ambientais | Autoridade Regulatória Nuclear - ARN | Buenos Aires, Argentina |
| Laboratório de Caracterização Química | Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN | São Paulo, Brasil |
| Departamento de Radioproteção Ambiental | Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN | São Paulo, Brasil |
| Laboratório de Análises Químicas | Comissão Nacional de Energia Atômica - CNEA | Buenos Aires, Argentina |
| Laboratório de Caracterização de Urânio | Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP | São Paulo, Brasil |
| <i>Pacific Northwest National Laboratory - PNNL</i> | <i>Department of Energy - DOE</i> | <i>Richland - Washington / EUA</i> |
| <i>Lawrence Livermore National Laboratory - LLNL</i> | <i>Department of Energy - DOE</i> | <i>Livermore - California / EUA</i> |
| <i>Oak Ridge National Laboratory - ORNL</i> | <i>Department of Energy - DOE</i> | <i>Oak Ridge - Tennessee / EUA</i> |

Fonte: [21; 103]

A primeira etapa do programa foi executada para verificar a capacidade dos laboratórios em medir a quantidade e a composição isotópica do urânio em níveis esperados de serem encontrados em amostras ambientais típicas [21]. De modo similar, foi realizada uma segunda etapa para medições da quantidade e da composição isotópica de plutônio. Por fim, foi realizada uma terceira etapa para medição de urânio e plutônio em uma mesma amostra, exigindo a necessidade de emprego de técnicas de separação e purificação desses elementos químicos [103].

No geral, a avaliação dos resultados demonstrou que os laboratórios brasileiros e argentinos foram capazes de determinar a quantidade e a composição isotópica do urânio em níveis esperados em amostras ambientais típicas (da ordem de nanogramas). No entanto, na maioria dos casos, verificou-se que há contaminação com o urânio do ambiente do laboratório considerando que a concentração de urânio na amostra é muitas vezes menor do que a encontrada no ambiente [21].

Já os resultados de medições de plutônio na segunda etapa do programa poderiam ser obtidos com maior precisão através da implementação de melhorias na etapa de purificação e separação [103].

Godoy *et. al.* publicou trabalhos de medições das concentrações e das composições isotópicas de urânio e plutônio que estão inseridos neste programa e demonstrou o excelente desempenho do IRD ao atingir os requisitos de desempenho analítico exigidos pela Agência

aos laboratórios da rede NWAL para medições em amostras ambientais [92; 104]. Nesse contexto, o IRD foi aceito como novo membro da rede NWAL em agosto de 2010 [97].

Já com relação a trabalhos acadêmicos, um dos trabalhos brasileiros pioneiros foi a tese de doutoramento de José H. Buchmann realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) sobre o uso da técnica de bioindicadores para fins de salvaguardas. Em seu trabalho, o pesquisador utilizou agulhas de pinheiros coletadas em localidades próximas a uma instalação que manipula urânio situada dentro do Campus da Universidade de São Paulo. As medições das amostras de agulha de pinheiro foram preparadas por três metodologias diferentes: 1) lavagem ácida assistida por ultrassom; 2) digestão ácida assistida por micro-ondas; e 3) lixiviação ácida. Em todos esses métodos de processamento, a matriz foi dissolvida em uma solução de ácido nítrico e foram obtidas soluções capazes de serem introduzidas no instrumento de análise, um ICP-MS de alta resolução (HR-ICP-MS) [56].

As grandezas obtidas nas amostras processadas de agulhas de pinheiros foram: a concentração elementar e a razão de abundância isotópica do urânio. As soluções ácidas originadas de amostras coletadas nas proximidades da instalação mencionada apresentaram concentração de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de urânio e uma razão de abundância isotópica $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ de $(0,0092 \pm 0,0002)$, enquanto as soluções originadas de amostras coletadas em locais situados há mais de 200 km de distância dessa instalação apresentam uma razão de $(0,0074 \pm 0,0002)$ [56; 71].

Com relação à comparação dos métodos de processamento das amostras a serem inseridas no instrumento de medição, as seguintes observações foram realizadas:

- O método de lixiviação ácida produziu soluções nas quais os valores de razão de abundância isotópica de urânio apresentaram as menores incertezas, porém o método exige maior trabalho e maior tempo de processamento.
- O método de lavagem ácida assistida por ultrassom resultou em soluções cujos resultados de medição das razões de abundância isotópica do urânio foram semelhantes aos obtidos pela lixiviação ácida. No entanto, demonstrou ser um método mais rápido e que requer uma menor quantidade de produtos químicos e vidraria. Sua desvantagem é que apresenta alto risco de contaminação durante o processamento da amostra.
- O método de digestão ácida assistida por micro-ondas, apesar de apresentar diversas vantagens com relação à metodologia de processamento das amostras

(menos mão de obra, menor risco de contaminação, maior rapidez, maior segurança e menor custo) e de fornecer resultados similares aos obtidos através dos outros dois métodos de processamento, não se mostrou adequado para a determinação da razão de abundância isotópica de urânio, uma vez que conduziram a incertezas de medição maiores [56; 71].

O trabalho de Buchmann representa uma significativa contribuição na área de salvaguardas, pois comprovou a viabilidade da utilização de um modelo de controle não intrusivo de monitoração ambiental no fornecimento de indícios e evidências de manipulação de urânio [56].

Outros dois trabalhos acadêmicos que merecem destaque na área de medições de amostras ambientais para fins de salvaguardas são as dissertações de Rafael C. B. Pestana e Rafael C. Marin, ambos realizados no IPEN. Nestes trabalhos foram coletadas amostras de esfregaços reais em instalações nucleares do IPEN e foram realizadas medidas de caracterização isotópica por ICP-MS. No entanto, há uma diferença considerável entre estes trabalhos com relação à metodologia de preparação das amostras introduzidas no instrumento de análise isotópica [2-3].

Pestana utilizou a técnica na qual os esfregaços são digeridos em sua totalidade (análise em massa) e o autor empregou duas metodologias distintas de preparação das amostras: 1) lixiviação assistida por ultrassom; e 2) digestão total. Cada esfregaço coletado foi dividido ao meio e cada metade foi preparada por uma das metodologias. Na comparação entre as metodologias de preparação das amostras, o método de lixiviação assistida por ultrassom se mostrou mais simples, rápido e eficiente quando comparado ao método tradicional de digestão total [3].

O trabalho de Pestana identificou uma fração atômica molar no isótopo U-235 variando de $(1,453 \pm 0,023)\%$ a $(18,24 \pm 0,15)\%$ e a presença do isótopo U-236 nas amostras analisadas que foram coletadas no interior e nas proximidades externas de uma instalação nuclear. Tais informações obtidas sobre o enriquecimento do urânio e identificação de material reprocessado estão coerentes com as atividades desenvolvidas na instalação em que as amostras de esfregaço foram coletadas [3].

Por outro lado, Marin realizou a técnica de medição de partículas individuais através do emprego de um sistema de ablação a laser acoplado ao ICP-MS (LA-ICP-MS). As amostras coletadas e medidas por Marin apresentaram uma fração atômica com relação ao

isótopo U-235 que variou de $(2,3 \pm 0,7)\%$ a $(17,3 \pm 2,8)\%$. Embora não tenham sido atingidos os requisitos de desempenho analítico exigidos pela AIEA para medição da composição isotópica de urânio, a condução desse trabalho demonstrou a aplicabilidade e a agilidade do emprego da técnica LA-ICP-MS para análise de amostras ambientais por esfregação. O emprego do sistema de ablação a laser acoplado ao ICP-MS reduziu consideravelmente o tempo de análise, pois permite realizar as medições diretamente na amostra, eliminando assim as etapas de preparação e digestão dos esfregaços. Além disso, a técnica preserva a amostra (análise não-destrutiva), sendo esse um requisito de grande relevância para fins de salvaguardas nucleares [2; 89].

2.12 Trabalhos realizados ao redor do mundo em análises de amostras ambientais por esfregação para fins de salvaguardas nucleares

No mundo todo, são poucos os laboratórios que possuem capacitação para analisar materiais nucleares presentes em amostras de esfregação. Os laboratórios pertencentes à rede NWAL são uns desses poucos laboratórios [2]. Alguns outros poucos laboratórios estão buscando atingir a sensibilidade, qualidade e confiabilidade necessária para se integrar a essa rede e realizar esse tipo de análise rotineiramente para a AIEA. Sendo assim, a quantidade de trabalhos publicados nessa área é bem limitada com destaque para os trabalhos mencionados abaixo, executados para medições de urânio em sua totalidade (análise em massa).

É importante mencionar que não há uma norma padronizada para execução dessas análises, e, portanto, cada laboratório possui uma metodologia própria de acordo com a infraestrutura laboratorial e instrumental disponível.

Széles *et. al.*, 2010, desenvolveram uma metodologia mais rápida de preparação de amostras ambientais para análise em massa empregando digestão por micro-ondas de baixa potência. A redução do tempo foi de 2 a 3 vezes quando comparada ao método de incineração comumente adotado. Um procedimento de cromatografia de extração com resina TRU[®] foi usado para a separação de radionuclídeos nas amostras após a digestão e em seguida os analitos foram pré-concentrados usando etapas de evaporação. A concentração dos analitos de interesse e sua composição isotópica foram determinadas por espectrometria de massas com fonte de plasma induzido de setor magnético (ICP-SFMS). O desempenho analítico do método está de acordo com os requisitos de desempenho exigidos pela AIEA. A validação do método foi realizada usando amostras de teste de comparação interlaboratorial preparadas

pelo *Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM) e o método foi testado com amostras reais [83].

Dai e Kramer-Tremblay, 2011, desenvolveram uma metodologia para separação sequencial de U, Pu, Am/Cm e Sr em amostras ambientais por esfregação. No procedimento, o esfregação foi primeiro incinerado e depois dissolvido em solução ácida para posterior separação dos elementos de interesse usando colunas cromatográficas de troca aniônica empilhadas. As amostras foram então analisadas por ICP-MS (U e Pu), espectrometria alfa (Am e Cm) e técnicas de contagem de cintilação líquida (Sr). Amostras simuladas e amostras de branco foram preparadas e analisadas. Para validação do método, verificou-se uma adequada concordância entre os valores esperados e os resultados medidos, atingindo níveis de recuperação de $(82 \pm 5)\%$ para Pu, $(80 \pm 6)\%$ para U, $(96 \pm 4)\%$ para Am e $(81 \pm 3)\%$ para Sr [105].

Lim *et. al.*, 2014, monitoraram e avaliaram as impurezas de urânio em brancos de processo envolvidos nas etapas de preparação das amostras ambientais por esfregação que são analisadas em sua totalidade por espectrometria de massas com fonte de plasma induzido com coletores múltiplos (MC-ICP-MS) e espectrometria de massas de diluição isotópica (IDMS). Tais etapas envolvem procedimentos químicos tediosos, levando a quantidades significativas de contaminantes inesperados, causando erros experimentais e graus crescentes de incerteza. Neste trabalho, o procedimento de preparação das amostras foi dividido em duas etapas: Etapa 1) pré-tratamento químico; e Etapa 2) separação química. As quantidades médias de impurezas de urânio obtidas foram de $(8,73 \pm 0,028)$ pg para a Etapa 1 e de $(22,34 \pm 0,073)$ pg para a Etapa 2. Estes valores foram considerados insignificantes para determinação de razões isotópicas e quantidades de urânio em amostras ambientais por esfregação [24].

Em outro trabalho de sua autoria, Lim *et. al.*, 2015, desenvolveram um procedimento analítico para a análise em massa de amostras ambientais por esfregação usando MC-ICP-MS. Para validar o desempenho analítico da metodologia desenvolvida, foram realizadas a quantificação e a determinação das razões isotópicas de urânio e plutônio em três amostras simuladas, uma amostra de branco de esfregação e uma amostra de branco de processo. As amostras foram preparadas seguindo as etapas de incineração, dissolução ácida, filtração e separação química com coluna de resina *UTEVA*[®]. As exatidões das quantidades de urânio medidas em cada amostra simulada foram de 4,4, 4,2 e 8,8% em comparação com o valor esperado (intervalo de confiança de 95%). Com relação à razão isotópica de U-235/U-238, a

exatidão dos valores medidos corrigidos foi da ordem de 2%. As medições realizadas no trabalho atenderam às metas de qualidade recomendadas pela AIEA para análise em massa de amostras ambientais por esfregaços [106].

Boulyga *et. al.*, 2016, descreveram um método para a determinação de razões isotópicas de urânio em amostras ambientais por esfregaço usando MC-ICP-MS. Nesse método, as amostras foram preparadas seguindo as etapas de incineração, dissolução ácida, filtração, evaporação, separação química com coluna de resina *UTEVA*[®] e evaporação novamente. O instrumento de medição empregado foi equipado por um sistema de introdução de amostras de alta eficiência, uma bomba de interface de alta capacidade e lentes de focalização dos íons especialmente projetados. O emprego desse instrumento com as modificações mencionadas possibilitou a determinação com incertezas relativas expandidas ($k = 2$) de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ inferiores a 0,2%. O método adotado foi validado por medições comparativas de amostras analisadas anteriormente em um exercício de comparação interlaboratorial usando TIMS [81].

Metzger *et. al.*, 2018, demonstraram o uso de um equipamento denominado *prepFAST* desenvolvido especificamente para automatização da etapa de separação e purificação de urânio e plutônio necessária durante a realização da metodologia de preparação das amostras ambientais por esfregaço. Esse equipamento é basicamente constituído por um sistema de válvulas e bombas que controlam o fluxo dos reagentes ao longo das colunas que contêm as resinas de extração comerciais da *Eichrom Industries* (*UTEVA*[®] e *TEVA*[®]). Amostras simuladas com materiais de referência certificados foram preparadas e as composições isotópicas para ambos os elementos foram medidas por MC-ICP-MS e apresentaram adequada concordância com os valores certificados. A validação do método de separação foi realizada através da análise de amostras ambientais arquivadas e concordaram com os valores previamente relatados usando a metodologia manual da coluna de separação. Verificou-se que as purificações de U e Pu foram bem-sucedidas com 98% das impurezas metálicas removidas nas frações de U e superior a 99% nas frações de Pu. Além disso, através da análise de amostras de branco de processo, foi possível observar que o sistema, mesmo após vários meses de uso fora de uma infraestrutura de sala limpa, manteve concentrações de fundo equivalentes às obtidas em salas limpas [70].

2.13 A importância da aplicação de conceitos metrológicos nas medições de amostras ambientais para fins de salvaguardas nucleares

A metrologia é provavelmente a ciência mais antiga do mundo e a sua aplicação é uma necessidade fundamental nas diversas áreas do conhecimento [107]. É definida como a ciência da medição, incluindo todos os seus aspectos teóricos e práticos, sendo os conceitos metrológicos aplicados em qualquer área do conhecimento humano [22].

A qualidade e a confiabilidade das medições é uma questão de extrema relevância para a sociedade moderna, pois interferem em processos de produção e problemas sociais. Decisões importantes são frequentemente tomadas com base nos seus resultados, tais como se alimentos podem ser consumidos, se bens podem ser vendidos, se um paciente deve receber determinado tratamento. Dessa forma, é fundamental que a ciência da medição seja aplicada de forma sistemática, padronizada e universal de modo que os resultados sejam confiáveis, defensáveis, rastreáveis e aceitáveis em qualquer lugar do mundo [79; 108].

Dada à importância desse assunto, a comunidade internacional padronizou os conceitos metrológicos através da criação de uma norma, o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), que também possui sua versão em português, de modo a garantir que os mesmos conceitos sejam entendidos da mesma maneira por todos os envolvidos [109]. O emprego de um vocabulário comum contendo definições e termos acordados mundialmente permite a aplicação de uma mesma linguagem metrológica e possibilita a comparação de resultados de medição.

Paul De Bièvre comparou os conceitos metrológicos com faróis que sinalizam uma comunicação clara e segura sobre resultados de medições [110].

Na área de salvaguardas nucleares, os resultados devem ser consistentes, comparáveis, confiáveis e defensáveis para que decisões possam ser tomadas de maneira segura, eficaz e realista. Sendo assim, a aplicação de conceitos metrológicos é de extrema importância, pois são realizadas comparações entre os resultados das medições experimentais com as declarações dos Estados de modo a garantir que estejam cumprindo com suas obrigações perante a comunidade internacional.

A extrema sensibilidade de medições de urânio em níveis de ultratraço requer, além do rigor necessário para evitar qualquer tipo de contaminação no processo de medição, muito cuidado na avaliação dos resultados medidos para que conclusões de salvaguardas não sejam obtidas erroneamente.

Nesse contexto, é fundamental que a detecção dos níveis de ultratraços de isótopos de urânio e plutônio seja realizada com a melhor confiança possível para evitar qualquer detecção de falsos positivos ou negativos [111]. As conclusões da AIEA sobre a ausência de atividades ou de materiais nucleares não declarados devem ser confiáveis e a comunidade internacional deve estar confiante de que a ausência de indicadores não é simplesmente um esforço de verificação inadequado ou ineficaz [48].

A rastreabilidade, a validação e a incerteza de medição são os três pilares da metrologia, conforme representado na Figura 29. Estes conceitos metrológicos foram aplicados no presente trabalho e serão abordados individualmente a seguir.

Figura 29 - Pilares da Metrologia



2.13.1 Rastreabilidade

Para que os resultados de uma medição química sejam comparáveis e confiáveis é preciso que estejam inseridos em uma cadeia metrológica de medição denominada rastreabilidade.

A rastreabilidade metrológica é definida como a propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência padronizada, normalmente o Sistema Internacional de Unidades (SI), através de uma cadeia ininterrupta e documentada de comparações / calibrações denominada de cadeia de rastreabilidade [112].

Isso garante que um resultado de medição esteja relacionado a referências nos níveis superiores, terminando em uma referência primária [107].

Sendo assim, a rastreabilidade metrológica é frequentemente obtida através do uso de Materiais de Referência Certificados (MRC) que tenham ligação direta ao SI. O atendimento desse requisito permite que haja comparabilidade entre os resultados.

Um MRC é definido como um material suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição utilizando procedimentos válidos, sendo acompanhado de uma documentação (certificado) emitida por uma instituição reconhecida [112]. Nesse certificado, um ou mais dos seus valores de propriedade são especificados por um procedimento que estabelece a rastreabilidade até a unidade em que os valores de propriedade são expressos. Cada valor certificado tem sua rastreabilidade associada e é acompanhado por uma incerteza em um determinado nível de confiança [107].

Estes materiais são largamente utilizados pela comunidade analítica nuclear para a calibração de espectrômetros de massas, validação de métodos analíticos e estabelecimento de procedimentos de controle de qualidade, bem como para realização de programas de intercomparação laboratorial [22].

2.13.2 Validação

A validação é definida como a verificação na qual os requisitos especificados em uma metodologia de medição são adequados para um uso pretendido [112]. Esta confirmação deve ser realizada através de exames e do fornecimento de evidências objetivas de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos [113].

Sendo assim, a validação é o processo de comprovação da capacidade de um método medir o que se deseja com características de desempenho adequadas [114]. Caso o método usado não seja adequado para a análise, o resultado será incorreto [79].

Os parâmetros de desempenho que podem ser testados e avaliados de modo a validar o procedimento adotado estão relacionados e definidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de desempenho para validação de um procedimento de medição

| Parâmetro | Definição |
|---------------------------------|--|
| Seletividade | Propriedade de um sistema de medição segundo a qual o sistema fornece valores medidos para um ou vários mensurandos, tais que os valores de cada mensurando sejam independentes uns dos outros ou de outras grandezas associadas ao fenômeno, corpo ou substância em estudo [112]. |
| Linearidade e Faixa de Operação | Capacidade de um método fornecer resultados proporcionais à concentração da amostra dentro de certa faixa de operação (intervalo entre a menor e a maior concentração da amostra que mostrou apresentar resultados aceitáveis de exatidão, precisão e repetitividade). |
| Limite de Detecção | Menor concentração do analito na amostra que pode ser detectada, embora não possa ser quantificada. |
| Limite de Quantificação | Menor concentração do analito na amostra que pode ser quantificada com incerteza aceitável. |
| Exatidão | Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurando [112]. |
| Precisão | Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas sob condições especificadas [112]. |
| Robustez | Resistência à mudança do resultado quando pequenas alterações são introduzidas nas condições experimentais do procedimento analítico |
| Recuperação do Analito | Determinação da taxa em que um analito é recuperado no final de um procedimento de extração ou concentração |

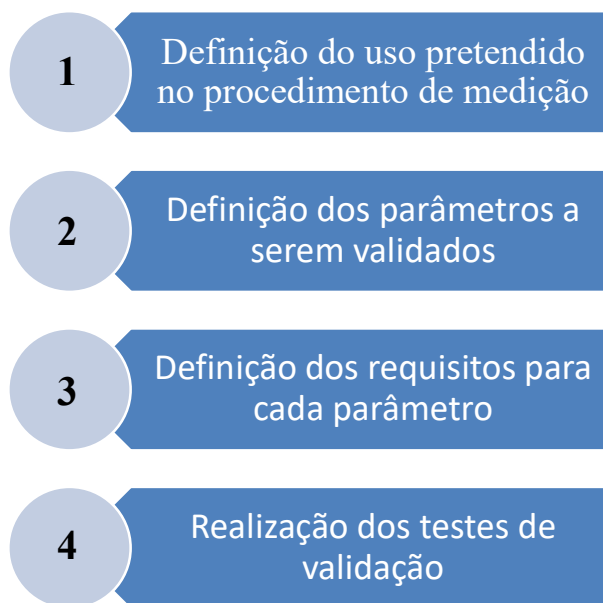
Como nem todos os parâmetros são aplicáveis para cada caso, a validação deve abranger os parâmetros necessários para atender aos requisitos em conexão com a aplicação desejada.

A extensão da validação dependerá da aplicação e das circunstâncias em que o método será usado [115]. Quando não for possível validar todos os parâmetros aplicáveis é preciso ter razoabilidade para validar aqueles que são considerados mais críticos.

A validação deve ser sempre um equilíbrio entre custos, riscos e possibilidades técnicas [113]. Sendo assim, deve-se buscar fazer o melhor dentro das restrições existentes, levando em consideração os requisitos regulatórios e do cliente, a experiência existente do método e as ferramentas disponíveis [115].

As etapas da validação de um método podem ser estabelecidas conforme descritas na Figura 30.

Figura 30 - Etapas para validação de um procedimento de medição



2.13.3 Incerteza de medição

Toda medição está sujeita a certa variabilidade que pode ser proveniente de diversas fontes, como do instrumento de medição, da amostra que está sendo medida, do ambiente, dentre outras [2]. Portanto, não é possível atribuir um valor único e definitivo para uma determinada grandeza, ou seja, não é possível conhecer o resultado exato de uma medição [22].

Considerando o exposto acima, o resultado de medição de uma grandeza precisa ter uma incerteza associada que é o intervalo onde há a probabilidade do resultado estar, ou seja, existe um conjunto de valores que podem ser aceitos como resultado da medição realizada. Dessa forma, a incerteza corresponde a um intervalo representado por “ \pm ” pois se trata de um valor que pode ser acrescido ou diminuído do valor atribuído, sendo uma indicação da probabilidade do “valor verdadeiro” estar dentro de um determinado intervalo. Nesse contexto, embora não seja possível ter certeza do valor real do resultado, é possível ter grande certeza da probabilidade do resultado estar dentro do intervalo determinado.

Conforme definição do VIM, a incerteza de medição é um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um resultado de medição, com base nas informações utilizadas [112].

A incerteza de medição pode ser então entendida como a quantificação do grau de confiabilidade e qualidade do resultado de uma medição experimental [22; 107]. Além disso,

a incerteza de medição traz a informação sobre o controle do processo de medição executado. Pode ser pequena se todos os fatores envolvidos na medição forem bem controlados. Pode ser maior se o controle for menos rígido.

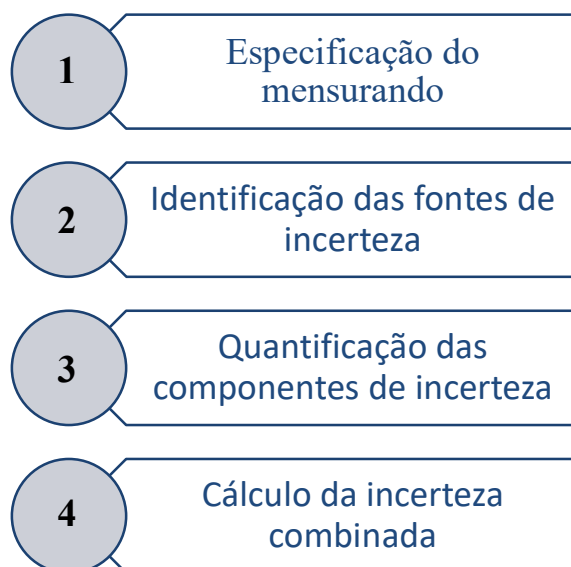
No entanto, em uma medição, nem sempre se busca obter o menor valor possível para a incerteza, mas sim o valor mais realista. É importante entender que a metrologia trata de compreender o processo de medição e não de medir com a menor incerteza [108].

A incerteza de uma medição pode ser determinada de diferentes maneiras. Contudo, um método amplamente empregado e aceito é o método GUM (*Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*) recomendado pela ISO (*International Organization for Standardization*) [107], que possui versão traduzida em português [116]. O objetivo do GUM é fornecer uma abordagem metódica e padronizada para determinar uma declaração quantitativa da incerteza de medição associada a um resultado de medição [117].

O método GUM é aplicável para medições realizadas em qualquer campo do conhecimento. Já o guia *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* da EURACHEM (*Analytical Chemistry in Europe*) segue os preceitos do GUM, porém é voltado especificamente para medições em química analítica [118]. A EURACHEM é uma organização da comunidade europeia que tem como objetivo estabelecer um sistema de rastreabilidade internacional de medições químicas.

De acordo com o guia da EURACHEM, as etapas para o processo de estimativa da incerteza de medição estão representadas na Figura 31.

Figura 31 - Etapas para estimativa da incerteza de medição



Informações mais detalhadas sobre cada uma das etapas estão descritas abaixo.

1. Definição do mensurando

O objetivo de uma medição é determinar o valor de um mensurando. Dessa forma, a primeira ação para estimativa da incerteza de medição é definir claramente qual é o mensurando, ou seja, a grandeza que se pretende medir.

É importante destacar que, geralmente, as técnicas analíticas usam artifícios para buscar uma propriedade do material para medir o que é desejado, ou seja, os resultados das medições químicas geralmente não são obtidos diretamente, mas são calculados a partir de grandezas de entrada usando equações que descrevem a medição [119].

Sendo assim, nessa etapa também deve ser definida a relação entre o mensurando e todas as grandezas de entrada que estão envolvidas no processo de medição. Esta relação é apresentada através do modelo matemático representado pela equação (1).

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (1)$$

onde:

Y = valor do mensurando

$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ = grandezas de entrada

2. Identificação das fontes da incerteza

Todas as técnicas analíticas estão sujeitas a diversas fontes de incerteza que podem surgir em todas as fases do processo de medição: amostragem, transferência, armazenamento, metodologia de preparação de amostras, dentre outras.

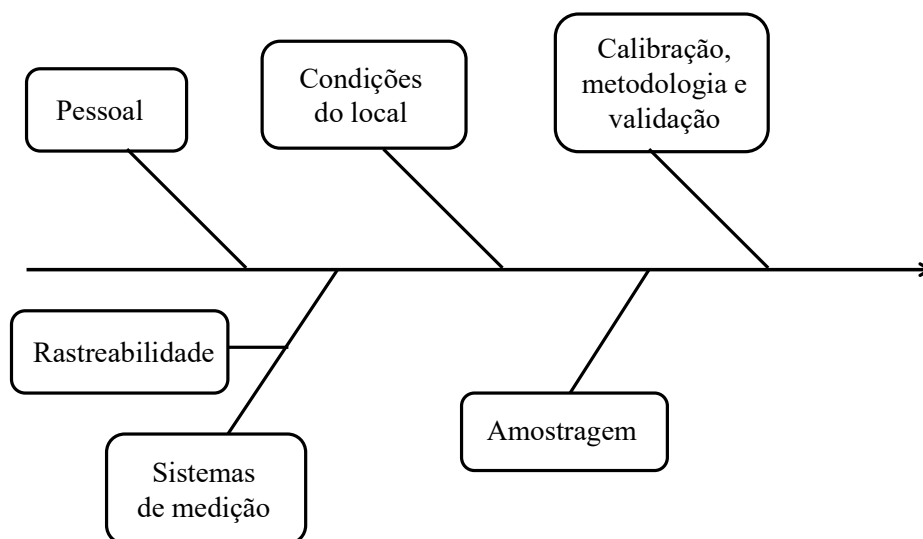
A maioria dessas fontes pode ser identificada e os erros de medição podem ser quantificados e corrigidos [107].

É conveniente começar com as grandezas envolvidas no modelo matemático, pois podem ter uma incerteza associada ao seu valor e, portanto, são potenciais fontes de incerteza. Além disso, pode haver outros parâmetros que não aparecem explicitamente na expressão usada para calcular o valor do mensurando, mas que afetam os resultados da medição, como temperatura ambiente e umidade do ar [118].

Um diagrama de causa e efeito (diagrama de Ishikawa, também conhecido como diagrama de espinha de peixe) pode ser utilizado nessa etapa de modo a facilitar a identificação das fontes de incerteza e mostrar como elas se relacionam entre si.

Apenas para efeitos de ilustração, o diagrama da Figura 32 pode ser considerado como um diagrama de causa e efeito universal e genérico que contempla as mais prováveis fontes de incerteza a serem consideradas pelo analista. Essas fontes de incerteza são tópicos abordados na norma ISO 17025 [113; 120].

Figura 32 - Diagrama de causa e efeito universal e genérico para identificação das fontes de incerteza em um processo de medição



Fonte: adaptado de [120]

3. Quantificação das componentes de incerteza

Cada uma das fontes de incerteza identificadas deve ser expressa em um formato de desvio padrão que é a incerteza padrão, denotada por $u(x_i)$.

Para isso, as fontes de incerteza devem ser examinadas para ver quais delas são explicadas pelos dados disponíveis. Em algumas situações, pode ser necessária a realização de experimentos para obtenção de dados adicionais ou não disponíveis.

Em seguida, verificam-se quais fontes de incerteza são do tipo A e quais são do tipo B, de acordo com as definições abaixo:

- Incerteza do Tipo A: aquela realizada a partir da distribuição estatística dos valores provenientes de séries de medições e pode ser caracterizada por médias e desvios-padrão [112].

- Incerteza do Tipo B: aquela que não é obtida a partir de observações repetidas, mas sim baseadas em informações disponíveis sobre a possível variabilidade da grandeza medida, como resultados de trabalhos anteriores, especificações de fabricante, dados de certificados ou da literatura técnica [22; 118].

A Tabela 5 apresenta as algumas definições envolvidas para classificação do tipo da fonte de incerteza e como obter o valor de incerteza padrão $u(x_i)$ para cada uma delas.

Tabela 5 - Definições envolvidas para classificação do tipo de fonte de incerteza e obtenção da incerteza padrão

| Tipo | Distribuição de Probabilidade | Quando usar | Incerteza padrão $u(x_i)$ |
|------|-------------------------------|--|---|
| A | Normal | Disponibilidade de valores de medições repetidos da grandeza | s/\sqrt{n} , onde: s = desvio padrão n = número de observações |
| B | Retangular | Disponibilidade da informação na forma $x \pm a$, onde não há razão para esperar valores próximos de x com maior probabilidade (exemplo: certificado, especificação, leitura de instrumentos digitais) | $a/\sqrt{3}$ |
| B | Triangular | Disponibilidade da informação na forma $x \pm a$, onde há razão para esperar valores próximos de x com maior probabilidade (exemplo: leitura de recipientes volumétricos e de instrumentos analógicos) | $a/\sqrt{6}$ |

Fonte: [118; 121]

4. Cálculo da incerteza combinada

A incerteza combinada (u_c) é obtida através da combinação das incertezas padrão provenientes das diversas fontes de incerteza em uma única incerteza. É dada através da equação (2).

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n u(x_i)^2} \quad (2)$$

onde:

u_c = incerteza combinada

$u(x_i)$ = incerteza padrão da fonte de incerteza i

O próximo passo é o cálculo da incerteza expandida que poderia ser descrita como uma quinta etapa, mas de acordo com o guia da EURACHEM esse passo está inserido na quarta e última etapa do processo de estimativa da incerteza de medição.

Para determinar a incerteza expandida (U), a incerteza padrão combinada deve ser então multiplicada por um fator de abrangência (k) de forma a alcançar um determinado nível de confiança, conforme apresentado na equação (3).

$$U = u_c \cdot k \quad (3)$$

onde:

U = incerteza expandida

u_c = incerteza combinada

k = fator de abrangência

Em geral, assume-se $k = 2$, o que corresponde a um nível de confiança de 95,45% de o resultado estar entre o intervalo de dois desvios padrões. Para $k = 1$, o nível de confiança é de 68,27% de o resultado estar entre o intervalo de um desvio padrão [121].

O resultado final do valor do mensurando deve ser apresentado de acordo com a equação (4).

$$Y = y \pm U \quad (4)$$

onde:

Y = resultado final

y = valor do mensurando

U = incerteza padrão expandida

Normalmente, a incerteza U é expressa com dois algarismos significativos e o valor do mensurando y é correspondentemente arredondado para o mesmo número de dígitos (casas após a vírgula) [107].

Deve-se ainda, explicitar qual foi o fator de abrangência empregado para o cálculo da incerteza expandida, de modo a informar qual o nível de confiança no intervalo de incerteza obtido.

2.13.3.1 Metas de incerteza de medição

A meta de incerteza é a incerteza de medição especificada como um limite superior e estabelecida de acordo com o uso pretendido dos resultados. Quando a meta de incerteza de medição é atingida, pode-se ter confiabilidade na metodologia analítica empregada para um uso específico.

Ela exige do analista um melhor entendimento e controle do seu método de medição, além do uso de instrumentos científicos mais sofisticados para poder gerar resultados com menor nível de incerteza.

No caso de salvaguardas nucleares, por se tratarem de dados de relevância internacional, os requisitos de desempenho das medições devem estar claramente definidos.

Para análise em massa de urânio em amostras ambientais por esfregaço, os requisitos exigidos pela AIEA no emprego das técnicas ICP-MS e TIMS estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Requisitos de desempenho analítico de medições em amostras ambientais

| Grandeza Medida | Incerteza Expandida Relativa ($k=2$ / intervalo de 95% de confiança) |
|---|--|
| Para U no nível ≥ 10 ng/amostra | |
| Quantidade de U | $\leq 40\%$ |
| $U-235$ / $U-238$ | $\leq 2\%$ |
| $U-234$ / $U-238$ | $\leq 20\%$ |
| $U-236$ / $U-238$ | $\leq 20\%$ |
| Para Pu no nível ≥ 1 pg/amostra | |
| Quantidade de Pu | $\leq 20\%$ |
| $Pu-240$ / $Pu-239$ | $\leq 20\%$ |
| $Pu-241$ / $Pu-239$ | $\leq 20\%$ |
| $Pu-242$ / $Pu-239$ | $\leq 20\%$ |

Fonte: [122]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi executado nos Laboratórios Químicos da Diretoria de Desenvolvimento Nuclear da Marinha (DDNM) situada no campus da Universidade de São Paulo.

A metodologia de preparação das amostras adotada foi baseada em trabalhos encontrados na literatura técnica, na experiência de analistas químicos da DDM, bem como nos recursos laboratoriais e instrumentais disponíveis.

3.1 Descrição da infraestrutura laboratorial

Um ambiente laboratorial com classificação de sala limpa não estava disponível para a realização desse trabalho, portanto a metodologia adotada foi executada com o maior controle e rigor possível.

Dessa forma, as seguintes medidas alternativas foram adotadas durante as fases de preparação e medição das amostras, de modo a reduzir os riscos de contaminação e minimizar as interferências externas e erros no processo:

- Não houve manuseio de materiais nucleares anteriormente no laboratório onde as amostras foram preparadas.
- O ambiente do laboratório foi mantido o mais limpo e organizado possível.
- A sujeira proveniente de sapatos foi minimizada através de limpadores de calçados (tapetes adesivos pegajosos) na entrada do laboratório e através do uso de pantufas descartáveis.
- O acesso ao laboratório foi restrito apenas àqueles envolvidos na execução desse trabalho.
- O uso de jalecos, toucas descartáveis e luvas descartáveis foi exigido no momento da entrada no laboratório.
- Os reagentes empregados foram de alto grau de pureza.
- A água ultrapura utilizada foi obtida por sistema de purificação *Elgastat Máxima* com resistividade de 18 M Ω .cm.

- O recipiente empregado para queima dos esfregaços foi um cadinho de platina, material extremamente nobre com baixo teor de impurezas.
- Os recipientes utilizados nas etapas de preparação das amostras eram limpos e ensacados após o seu uso, sendo o cadinho de platina limpo por um procedimento envolvendo o emprego de piro-sulfato de potássio fundido para remoção de impurezas.
- Os tubos usados para contenção das amostras eram novos e limpos.
- Os recipientes empregados para preparo de soluções eram preferencialmente de plástico, visto que recipientes de vidro não são adequados para uso em análise de traços, devido à presença de grupos reativos em sua estrutura.
- As superfícies metálicas presentes no laboratório foram envelopadas com filme plástico, uma vez que as partes metálicas são facilmente corroídas com o uso de ácidos e a possibilidade de contaminação da amostra por metais deve ser minimizada.

3.1.1 Equipamentos

As medições da concentração e da razão isotópica de urânio presente nas amostras foram realizadas pelas técnicas de ICP-MS e TIMS. As descrições dos espectrômetros de massas empregados estão detalhadas abaixo:

- Espectrômetro de massas com fonte de plasma induzido, fabricante *Thermo Fischer Scientific* (Bremen, Alemanha), modelo *iCAP Qc*, composto pelos sistemas descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Descrição dos sistemas que compõem o espectrômetro de massas *iCAP Qc*

| Sistema | Descrição |
|-----------------------------|--|
| Introdução de amostras | Amostrador automático do fabricante <i>Cetac</i> |
| Câmara de nebulização | Quartzo Refrigerada a 2,7°C |
| Nebulizador | PFA - Poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) |
| Tocha / Injetor | Quartzo |
| Cones primário e secundário | Níquel (1,1 e 0,5 mm) |
| Fonte de íons | Gerador de radiofrequência 27 MHz |

| Sistema | Descrição |
|--------------------|---------------------------|
| Analizador de íons | Quadrupolo |
| Detector de íons | Multiplicador de elétrons |
| Aquisição de dados | <i>Software QTegra</i> |

- Espectrômetro de massas por termoionização, fabricante *Thermo Fischer Scientific* (Bremen, Alemanha), modelo *Triton Plus*, composto pelos sistemas descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Descrição dos sistemas que compõem o espectrômetro de massas *Triton Plus*

| Sistema | Descrição |
|-------------------------|--|
| Introdução das amostras | Carrossel com 21 posições de filamento |
| Fonte de íons | Termoionização |
| Analizador de íons | Setor magnético |
| Detector de íons | Copo de Faraday |
| Aquisição de dados | <i>Software Triton Versão 3.2.1.15</i> |

Para a preparação das amostras, utilizaram-se os seguintes equipamentos:

- Bancada de fluxo laminar, marca *Trox*, modelo FLH595;
- Capela de exaustão, marca *Braslab*;
- Balança analítica, marca *Shimadzu*, modelo AY220;
- Forno Mufla, marca *Thermolyne*, modelo FB1310M;
- Estufa digital, marca *Odontobras*; e
- Bloco Digestor, marca *SCP Science*, modelo *DigiPREP Jr* 50 mL 24 posições.

3.1.2 Materiais de laboratório

- Béqueres, provetas e balões volumétricos de vidro e de polipropileno;
- Pissetas;
- Tubos com tampa *DigiTUBE*[®] de 15 mL e de 50 mL (Figura 33);
- Placas de polipropileno no formato de vidro de relógio específicas para tubos *DigiTUBE*[®] 50 mL (Figura 33);
- Cadinho de platina de 60 mL com tampa;

- Micropipetas de 1000 μL e de 10 μL ;
- Ponteiros descartáveis para micropipetas;
- Garra metálica;
- Bico de Bunsen;
- Esfregãos de algodão com dimensões de 10 cm \times 10 cm, modelo TX 304, produzidos pela empresa *Textype*; e
- Sacolas plásticas novas.

Figura 33 - Tubo com tampa *DigiTUBE*[®] de 50 mL e sua placa de polipropileno no formato de vidro de relógio



Fonte: [123]

3.1.3 Reagentes e materiais de referência certificados

- Ácido Nítrico (HNO_3) 65% P. A., marca *Anidrol*;
- Ácido Nítrico (HNO_3) 65% Suprapur, marca *Merck*;
- Ácido Fluorídrico (HF) 40% Suprapur, marca *Merck*;
- Piro sulfato de Potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) P.A., marca *Química Moderna*;
- Água ultrapura obtida por sistema de purificação *Elgastat Máxima* com resistividade de 18,0 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.
- Coluna de 2mL com resina *UTEVA*[®] 100-150 μm (UT-C50-A), marca *Eichrom Industries*;
- Material de referência certificado de urânio NBL 112-A;
- Material de referência certificado de urânio NBL U010;

- Material de referência certificado de urânio NBL U030A;
- Material de referência certificado de urânio NBL U100;
- Material de referência certificado de urânio NBL U200;
- Material de referência certificado multielementar SPEX CLMS-2N; e
- Materiais de referência certificados de calibração do ICP-MS: iCAP Q/Qnova CALIBRATION e iCAP Q/QR TUNE do próprio fabricante do espectrômetro, a *Thermo Fischer Scientific*.

3.2 Amostras

Para a realização desse trabalho, foram preparados e analisados os seguintes conjuntos de amostras:

- 3 amostras de branco de processo (BP-1, BP-2 e BP-3).

O branco do processo envolve a realização da mesma metodologia de preparação e análise das amostras ambientais por esfregação, exceto que nenhum filtro de algodão do esfregação é incluído.

- 5 amostras de branco de esfregação (BE-1, BE-2, BE-3, BE-4 e BE-5).

O branco de esfregação envolve a realização da mesma metodologia de preparação e análise das amostras ambientais por esfregação, usando o filtro de algodão em branco.

- 4 amostras simuladas (AS-1, AS-2, AS-3 e AS-4).

Cada amostra simulada foi preparada através da dopagem do esfregação com uma solução contendo aproximadamente 30 ng do MRC NBL U010.

- 2 amostras reais (AR-1 e AR-2)

As amostras reais foram coletadas no interior das instalações do Centro do Combustível Nuclear (CECON) no IPEN/CNEN-SP.

Tais amostras foram coletadas seguindo o mesmo procedimento adotado pelos inspetores da AIEA. Nesse procedimento são necessárias duas pessoas: uma pessoa é considerada “limpa” e outra pessoa é considerada “suja”. A pessoa “limpa” entrega o filtro de algodão para a pessoa “suja” fazer a coleta. Após realização do esfregação, a

pessoa “suja” coloca o filtro de algodão dentro de um saco plástico vedável que está sendo segurado aberto pela pessoa “limpa”. A pessoa “limpa” então veda o saco e o coloca dentro de outro saco vedável maior que é identificado com uma etiqueta. Por fim, todas as amostras coletadas são colocadas em um terceiro saco vedável. Além disso, usou-se uma mesinha de apoio que foi devidamente forrada com papel alumínio. Todo esse cuidado foi tomado para evitar qualquer tipo de contaminação das amostras.

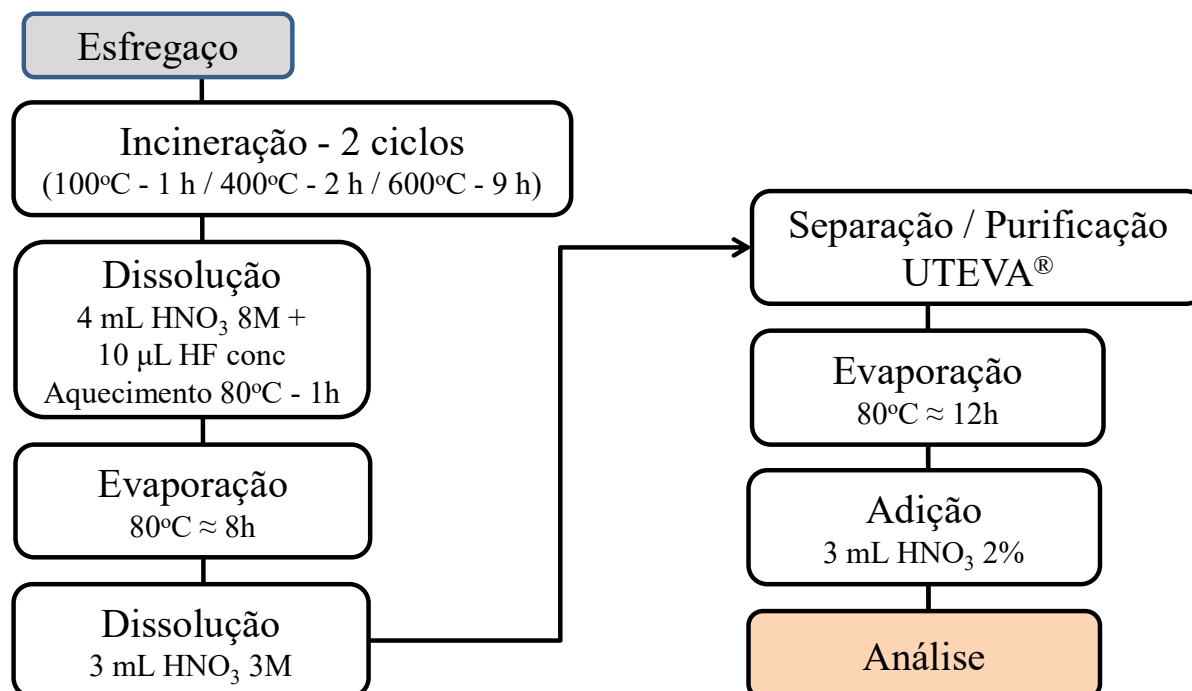
3.3 Metodologia de preparação das amostras

Requisitos de Segurança:

- Utilização de jaleco, luvas, óculos de proteção e respirador semifacial com filtro apropriado para gases ácidos.
- As etapas envolvendo o manuseio de ácidos concentrados, bem como as etapas de evaporação foram realizadas no interior de uma capela com a exaustão ligada e a proteção abaixada. As demais etapas foram realizadas em uma bancada de fluxo laminar.

A metodologia de preparação das amostras empregada no presente trabalho seguiu as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 34 e detalhadas abaixo.

Figura 34 - Fluxograma resumido das etapas realizadas para preparação das amostras



- O cadinho de platina com tampa foi pesado.
- O esfregaço foi dobrado ao meio por 3 vezes com muito cuidado para não perder material oriundo do processo de coleta da amostra.
- O esfregaço dobrado foi acomodado no interior do cadinho, conforme demonstrado na Figura 35.

Figura 35 - Detalhe do esfregaço dobrado acomodado no interior do cadinho de platina



- O cadinho contendo o esfregaço no seu interior foi tampado e pesado.
- O cadinho foi inserido no forno mufla para reduzir o esfregaço a cinzas. Foram realizados dois ciclos de queima com a seguinte programação do forno: 100°C por 1 hora / 400°C por 2 horas / 600°C por 9 horas.
- Entre um ciclo e outro, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente, o cadinho foi retirado do seu interior e a tampa do cadinho foi rapidamente aberta e fechada para entrada de oxigênio.
- Após a finalização do segundo ciclo de queima e resfriamento do forno até a temperatura ambiente, o cadinho foi novamente pesado.
- As cinzas resultantes da queima foram pré-dissolvidas através da adição de 1 mL HNO₃ 8M Suprapur ao cadinho de platina.
- A solução contida no interior do cadinho foi transferida para um tubo limpo (previamente identificado e pesado).
- O procedimento de adição de 1 mL de HNO₃ 8M Suprapur ao cadinho de platina seguido de sua transferência para o tubo de contenção da amostra foi repetido por mais 3 vezes.

- Um volume de 10 μL de HF 40% Suprapur foi adicionado ao tubo contendo a amostra em solução ácida (CUIDADO: toxicidade aguda do HF).

- O tubo contendo a amostra em solução ácida foi tampado e pesado.

- O tubo fechado foi aquecido em bloco digestor por 1 hora a 80°C para dissolução total das cinzas.

- Após resfriamento até a temperatura ambiente, a tampa do tubo foi retirada e foi inserida uma placa de polipropileno no formato de vidro de relógio para evaporação em bloco digestor até secura por cerca de 8 horas a 80°C .

Observações: 1) a placa de polipropileno no formato de vidro de relógio é empregada para aumentar o tempo de evaporação e ajudar na dissolução, bem como para evitar qualquer tipo de contaminação da amostra durante a evaporação; e 2) ao final da evaporação, a temperatura foi reduzida para $70-75^{\circ}\text{C}$ de modo a evitar que a amostra secasse demais no fundo do tubo e dificultasse a dissolução a ser realizada posteriormente.

- Após resfriamento até a temperatura ambiente, o tubo foi fechado e pesado.

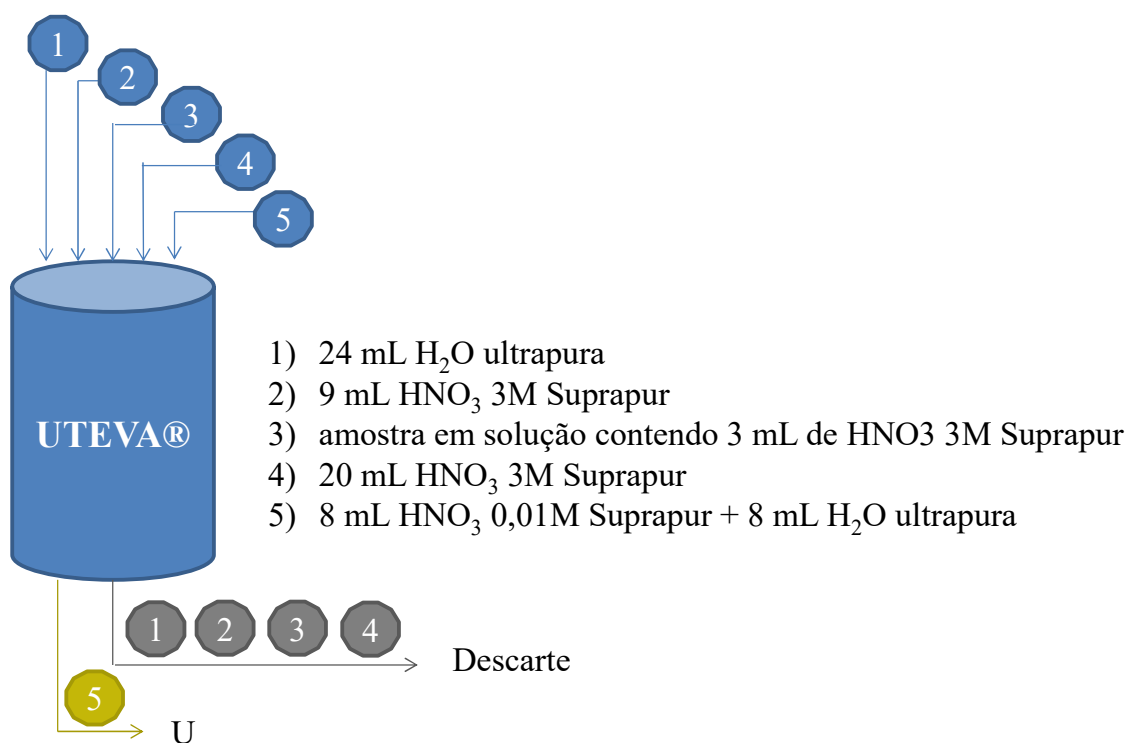
- Após pesagem, foram adicionados 3 mL de HNO_3 3M Suprapur.

- A fração de urânio foi separada por cromatografia de troca iônica utilizando-se coluna com resina *UTEVA*[®] 100-150 μm . A separação na coluna envolveu as etapas e adições relacionadas na Tabela 9 e ilustradas na Figura 36.

Tabela 9 - Descrição das etapas e adições envolvidas na separação do urânio com resina *UTEVA*[®] 100-150 μm

| Etapa | Adição |
|---------------------------|--|
| Limpeza da coluna | 24 mL de água ultrapura |
| Condicionamento da coluna | 9 mL de HNO_3 3M Suprapur |
| Adição da amostra | amostra em solução contendo 3 mL de HNO_3 3M Suprapur |
| Remoção de impurezas | 20 mL de HNO_3 3M Suprapur |
| Alíquota de urânio | 8 mL de HNO_3 0,01M Suprapur e 8 mL de água ultrapura |

Figura 36 - Adições envolvidas na separação do urânio com resina *UTEVA*[®] 100 - 150 μm



- O tubo contendo a alíquota de urânio proveniente da coluna foi previamente identificado e pesado vazio e após coleta da coluna foi fechado e pesado.

- A tampa do tubo foi retirada e foi inserida uma placa de polipropileno no formato de vidro de relógio para evaporação até secura em bloco digestor por cerca de 12 horas a 80°C.

Observações: 1) a placa de polipropileno no formato de vidro de relógio é empregada para aumentar o tempo de evaporação e ajudar na dissolução, bem como para evitar qualquer tipo de contaminação da amostra durante a evaporação; e 2) ao final da evaporação, a temperatura foi reduzida para 70-75°C de modo a evitar que a amostra secasse demais no fundo do tubo e dificultasse a dissolução a ser realizada posteriormente.

- Após resfriamento até a temperatura ambiente, o tubo foi fechado e pesado.

- Um volume de 3 mL de HNO₃ 2% Suprapur foi adicionado ao tubo contendo a amostra e o tubo foi novamente pesado após ser fechado.

Observação: No caso das amostras reais, foi verificada a necessidade de adicionar um volume maior da matriz, portanto, foi adicionado 6 mL de HNO₃ 2% Suprapur.

3.4 Metodologia de análise das amostras no ICP-MS

Para realização das leituras de concentração e razão isotópica de urânio no ICP-MS, a amostra foi introduzida na forma de uma solução de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$). No processo de análise, essa amostra líquida foi vaporizada ao passar pelo nebulizador e em seguida foi atomizada e ionizada no interior do plasma. Os íons produzidos foram transportados para o interior da câmara do instrumento e após serem focalizados por um sistema de lentes foram separados de acordo com sua relação massa/carga em um analisador de massas do tipo quadrupolo. Após a separação, os íons foram direcionados a um multiplicador de elétrons para geração de um sinal eletrônico amplificado que permite a detecção da corrente elétrica gerada pelas concentrações dos isótopos U-235 e U-238 presentes na amostra.

As leituras de concentração de urânio consumiram aproximadamente 1 mL da solução que contém a amostra em meio HNO_3 2% Suprapur e as leituras de razão isotópica consumiram aproximadamente 1,5 mL da solução.

Antes das análises propriamente ditas, foram realizadas verificações da performance do instrumento utilizando os padrões rastreáveis iCAP Q/Qnova CALIBRATION[®] e iCAP Q/QR TUNE[®] do próprio fabricante do espectrômetro, a *Thermo Fischer Scientific*.

Para as medições da concentração de urânio, também foram analisadas amostras de controle do MRC NBL 112-A e de branco do ácido HNO_3 2% Suprapur empregado como matriz, de modo a garantir a confiabilidade dos resultados, bem como para estimar o erro sistemático e corrigir as medições das amostras.

Para as medições da razão isotópica de urânio foi adotada a metodologia *Sample Standard Bracketing* (SSB). Nessa metodologia, as leituras das amostras são intercaladas com duas leituras de um MRC, onde a análise do MRC nas mesmas condições em que se processa a amostra permite avaliar e corrigir o efeito de discriminação de massas. Os MRCs empregados para avaliação e correção do fenômeno de discriminação de massas foram o NBL 112-A e o NBL U030. Além disso, medições da razão isotópica de urânio de amostras de controle dos MRCs NBL U010, NBL U100 e NBL U200 foram realizadas de modo a garantir a confiabilidade dos resultados.

Os principais parâmetros instrumentais para realização das análises no ICP-MS estão relacionados na Tabela 10.

Tabela 10 - Principais parâmetros instrumentais para realização das análises no ICP-MS

| Parâmetro | Valor |
|--------------------------------------|----------------------------|
| Deflexão angular | -340 V |
| Potência | 1550 W |
| Vazão do gás auxiliar (argônio) | 0,8 L/min |
| Vazão do gás refrigerante (argônio) | 14,0 L/min |
| Vazão do nebulizador (argônio) | 1,0 L/min |
| Temperatura da câmara de nebulização | 2,7 °C |
| Tempo de permanência | 0,017 s |
| Varreduras | 10 (concentração) |
| | 250 (composição isotópica) |
| Número de leituras por amostra | 10 (concentração) |
| | 12 (composição isotópica) |

3.5 Metodologia de análise das amostras no TIMS

Para realização das leituras de razão isotópica de urânio no TIMS, as amostras foram depositadas na forma de uma solução de nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) sobre filamentos de rênio que foram aquecidos resultando na produção de íons. Os íons gerados foram separados de acordo com sua relação massa/carga em um analisador do tipo setor magnético e detectados por um sistema de detecção composto por coletores do tipo Faraday.

Para a determinação da razão isotópica de urânio foi adotada a metodologia de evaporação total na qual toda a amostra depositada no filamento é evaporada e o valor da medição é dado pelo *software* do instrumento considerando a integração das leituras ao longo do tempo.

O carrossel contendo as posições dos filamentos foi preparado de modo que a primeira medição foi de uma solução do MRC NBL U200 empregada para calibração do instrumento. Em outras posições do carrossel foram depositadas soluções do MRC NBL U030A para avaliação e correção do efeito de discriminação de massas. Também foram depositadas soluções dos MRCs NBL U100 e U200 como amostras de controle para maior confiabilidade dos resultados obtidos.

Como a mesma amostra foi depositada em diferentes filamentos, o valor da razão isotópica considerado foi definido como a média dos resultados obtidos em todos os filamentos que continham a mesma amostra.

3.6 Procedimentos de limpeza dos materiais de laboratório

Requisitos de Segurança:

- Utilização de jaleco, luvas, óculos de proteção e respirador semifacial com filtro apropriado para gases ácidos.
- As operações foram realizadas no interior de uma capela com a exaustão ligada e a proteção abaixada.

3.6.1 Limpeza do cadinho de platina

O procedimento para limpeza do cadinho de platina seguiu as operações especificadas abaixo.

- O cadinho de platina foi pesado e a balança foi tarada.
- Uma massa de 0,80 a 1,00 g de piro sulfato de potássio foi adicionada no interior do cadinho.
- Com o auxílio de uma garra metálica para segurar o cadinho, o piro sulfato de potássio foi derretido sobre a chama de um bico de *Bunsen* (chama azul).
- O cadinho foi inclinado e girado de modo a garantir que toda a superfície interna tenha sido coberta pelo piro sulfato de potássio derretido.
- O cadinho foi rinsado cuidadosamente com água ultrapura (houve formação de um filme branco fino cobrindo a superfície interna do cadinho após resfriado).
- O cadinho foi totalmente imerso em um béquer contendo água ultrapura por cerca de 3 horas até o filme branco ter sido dissolvido.
- O cadinho foi removido do banho de água ultrapura e foi rinsado abundantemente com água ultrapura.
- O cadinho foi totalmente imerso em um béquer contendo uma solução limpa de HNO_3 4M P.A. por cerca de 48 horas.
- O cadinho foi removido do banho ácido e rinsado primeiro com uma solução limpa de HNO_3 4M P. A. e depois abundantemente com água ultrapura.
- O cadinho foi seco em estufa por 20 minutos a 80°C .

- Após resfriado, o cadinho foi removido da estufa e guardado no interior de uma sacola plástica vedada.

O mesmo procedimento de limpeza descrito acima foi realizado para a tampa do cadinho de platina, porém a massa de piro sulfato de potássio adicionada foi de 0,15 a 0,20g.

Os volumes de solução de HNO_3 4M P.A. usados no banho de limpeza não foram reaproveitados para outros banhos de limpeza.

3.6.2 Limpeza de outros materiais de laboratório

Além do cadinho de platina, os outros itens que passaram por um procedimento rigoroso de limpeza foram: os tubos *DIGITUBE*[®] e suas placas de polipropileno no formato de vidro de relógio.

O procedimento de limpeza adotado seguiu as operações detalhadas abaixo:

- Os itens foram rinsados com uma solução limpa de HNO_3 4M P.A.
- Os itens foram imersos em uma solução de HNO_3 4M P.A. por cerca de 48 horas.
- Os itens foram removidos do banho ácido e rinsados primeiro com uma solução limpa de HNO_3 4M P.A. e depois abundantemente com água ultrapura.
- Os itens foram secos deixando-os descansar sob uma bancada limpa por, pelo menos, 48 horas. Utilizou-se filme plástico para envolver os itens durante a secagem com a finalidade de evitar a deposição de sujeiras.
- Os itens secos foram guardados no interior de uma sacola plástica vedada.

Todos os tubos *DIGITUBE*[®] utilizados neste trabalho eram novos. No entanto, a limpeza foi realizada para minimizar qualquer tipo de contaminação. Nenhum tubo foi reaproveitado nesse trabalho.

Já os vidros de relógio em polipropileno precisaram ser reaproveitados, pois esse item não estava disponível na quantidade necessária para a preparação das amostras.

Os volumes de solução de HNO_3 4M P.A. usados no banho de limpeza desses itens não foram reaproveitados.

4 TRATAMENTO DOS DADOS

Para tratamento e avaliação dos resultados obtidos no presente trabalho, os seguintes tópicos foram abordados: verificação da tendência de medição (erro sistemático) para correção das medições de concentração de urânio; conversão da medição de concentração para quantidade de urânio; cálculo do fator de discriminação de massas para correção das medições das composições isotópicas de urânio; avaliação de parâmetros para validação da metodologia adotada e estimativa dos valores de incerteza das medições realizadas.

4.1 Medições de concentração de urânio

O ICP-MS mede a intensidade de corrente iônica do elemento urânio presente na amostra, sendo essa intensidade convertida em concentração através de curvas de calibração.

4.1.1 Tendência de medição (*bias*)

Para as medidas de concentração de urânio levou-se em consideração a diferença percentual entre o valor medido no ICP-MS e o valor esperado de amostras de controle preparadas com solução do MRC NBL 112-A de modo a estimar o erro sistemático do processo de medição e corrigir os valores de concentração de urânio medidos nas amostras.

O valor da tendência de medição (*bias*), que representa o erro sistemático do processo de medição, foi calculado pela equação (5) através das comparações entre os valores de concentração de urânio esperado e medido do MRC, sendo este último já descontado do valor de concentração de urânio obtido na leitura de branco da matriz.

$$\text{Bias} = \frac{(C_{\text{MRC medido}} - C_{\text{branco matriz}}) - C_{\text{MRC esperado}}}{C_{\text{MRC esperado}}} \cdot 100 \quad (5)$$

onde:

Bias = tendência de medição

$C_{\text{MRC medido}}$ = concentração de urânio na solução do MRC medida no instrumento

$C_{\text{branco matriz}}$ = concentração de urânio na solução de HNO₃ 2% Sup. medida no instrumento

$C_{\text{MRC esperado}}$ = concentração de urânio esperada na solução do MRC

4.1.2 Conversão da medição de concentração para quantidade de urânio

Para verificar a quantidade de urânio presente nas amostras ambientais por esfregaço, a concentração medida foi convertida em massa através da equação (6), onde se multiplicou os valores de concentração de urânio medidos no instrumento (já descontados dos valores de concentração de urânio obtidos nas leituras de branco da matriz e corrigidos pelo *bias*) pela massa total da solução contendo a amostra.

$$m_U = [(C_{\text{medido}} - C_{\text{branco matriz}}) \cdot \text{Bias}] \cdot m_{\text{amostra}} \quad (6)$$

onde:

m_U = massa de urânio presente na amostra [ng]

C_{medido} = concentração de urânio medida no instrumento da amostra [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]

Bias = tendência de medição obtida pela equação (5)

$C_{\text{branco matriz}}$ = concentração de urânio na solução de HNO_3 2% Sup. medida no instrumento [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$]

m_{amostra} = massa total da solução contendo a amostra [g]

No caso das amostras reais, em função da observação de uma maior quantidade de urânio presente, foi necessária a realização de uma diluição para leitura da concentração no instrumento. Dessa forma, o cálculo da quantidade de urânio nas amostras reais foi realizado através da equação (7).

$$m_{U(\text{AR})} = [(C_{\text{medido}} - C_{\text{branco matriz}}) \cdot \text{Bias}] \cdot m_2 \cdot \frac{m_1}{m_a} \quad (7)$$

onde:

$m_{U(\text{AR})}$ = massa de urânio presente na amostra real [ng]

m_2 = massa total da solução contendo a amostra que foi medida no instrumento (obtida após diluição) [g]

m_1 = massa total da solução inicial contendo a amostra (antes da diluição, ou seja, obtida após a finalização do procedimento de preparação da amostra) [g]

m_a = massa da alíquota extraída de m_1 utilizada para preparo da solução diluída [g]

Além disso, buscou-se uma definição objetiva de qual quantidade de urânio se deseja medir em cada tipo de amostra, sendo, portanto, necessário desconsiderar a quantidade de urânio indesejada, conforme equações apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Definição da quantidade de urânio que se deseja medir em cada tipo de amostra

| Tipo de Amostra | Descrição da quantidade de U que se deseja medir | Quantidade de U | Equação |
|---------------------------|---|---|----------------|
| Branco de Processo (BP) | Quantidade de U que é inerente à metodologia adotada, sendo presente no ambiente laboratorial, nos instrumentos analíticos, nos reagentes químicos e nos materiais de laboratório empregados. | $m_{U(BP)} = m_U$ | (8) |
| Branco de Esfregação (BE) | Quantidade de U presente naturalmente no material do filtro de algodão no qual a amostra é coletada por esfregação. | $m_{U(BE)} = m_U - m_{U(BP)}$ | (9) |
| Amostra Simulada (AS) | Quantidade de U inserida artificialmente no esfregação | $m_{U(AS)} = m_U - m_{U(BP)} - m_{U(BE)}$ | (10) |
| Amostra Real (AR) | Quantidade de U coletada na realização do esfregação em superfícies localizadas no interior da instalação | $m_{U(AR)} = m_U - m_{U(BP)} - m_{U(BE)}$ | (11) |

4.2 Medições da composição isotópica de urânio

Como abundâncias relativas não podem ser medidas diretamente, o espectrômetro de massas mede a razão entre dois valores de corrente iônica, sendo estes valores proporcionais às abundâncias dos isótopos presentes na amostra. Dessa forma, o instrumento mede a razão isotópica de um isótopo i com relação a um isótopo j, conforme apresentado na equação (12) [22].

$$R_{i/j} = \frac{I(^iE)}{I(^jE)} = \frac{n(^iE)}{n(^jE)} \quad (12)$$

onde:

$R_{i/j}$ = razão isotópica do isótopo i em relação ao isótopo j

$I(^iE)$ = corrente iônica medida no instrumento para o isótopo i

$I(^jE)$ = corrente iônica medida no instrumento para o isótopo j

$n(^iE)$ = número de moles do isótopo i

$n(^jE)$ = número de moles do isótopo j

Para efeitos de verificação dos teores de enriquecimento do urânio, a fração mássica no isótopo U-235 foi calculada pelas equações (13) e (14) [22].

$$w(^iE) = \frac{x(^iE) \cdot M(^iE)}{M(E)} \quad (13)$$

$$x(^iE) = \frac{n(^iE)}{n(E)} \quad (14)$$

onde:

$w(^iE)$ = fração mássica do isótopo i

$x(^iE)$ = fração molar do isótopo i obtida pela equação (14)

$M(^iE)$ = massa atômica do isótopo i

$M(E)$ = massa atômica do elemento E, sendo essa o somatório das massas de todos os isótopos do elemento E levando em consideração a fração molar de cada isótopo

$n(^iE)$ = número de moles do isótopo i

$n(E)$ = número de moles do elemento E, sendo esse o somatório do número de moles de todos os isótopos do elemento E

4.2.1 Fator de discriminação de massas

Dentre os principais fatores que afetam o processo de medição por espectrometria de massas podemos citar: instabilidade no feixe iônico, variação na escala de massa, magnitude do sinal de fundo, branco analítico, efeito memória, interferências isobáricas, sensibilidade de abundância, eficiência dos coletores e o efeito de discriminação de massas. Cada um desses fatores contribui em maior ou menor intensidade de acordo com a técnica de espectrometria empregada. No entanto, o efeito de discriminação de massas é o de maior contribuição em todas as técnicas utilizadas [22].

Devido à dificuldade de compreensão e avaliação de todos os fatores mencionados acima, a grande maioria dos trabalhos científicos só considera o efeito da discriminação de massas como fonte de incerteza [22].

O efeito de discriminação de massas é um fenômeno físico que desempenha um papel importante em todas as técnicas de espectrometria de massas, pois ocasiona um desvio entre o resultado da composição isotópica medido experimentalmente e o seu valor verdadeiro correspondente [3; 23; 73]. Em geral, o efeito de discriminação de massas diminui com o aumento da massa atômica dos isótopos a serem analisados [73].

O desvio entre o resultado da composição isotópica medido experimentalmente e o seu valor verdadeiro correspondente está associado à detecção preferencial de um dos isótopos em função de algum efeito ou de uma combinação de efeitos oriundos do funcionamento de algum sistema do espectrômetro de massas.

Em um ICP-MS, esse fenômeno é causado preponderantemente pelos efeitos de cargas espaciais dentro do plasma e nas regiões de interface de vácuo onde estão localizados os cones [21; 23]. Depois que os íons são formados no plasma, ocorre uma perda de transmissão através do sistema de lentes ópticas, e os íons leves são mais desviados do que os pesados, resultando em uma proporção isotópica medida do isótopo mais leve para o isótopo mais pesado menor que o valor real [22; 73; 124].

Em contraste, no TIMS esse efeito ocorre com menor intensidade que em um ICP-MS, sendo causado principalmente pela evaporação preferencial dos isótopos mais leves no filamento que contém a amostra, embora o fenômeno também ocorra durante a transmissão dos íons, resultando em uma proporção isotópica medida do isótopo mais leve para o isótopo mais pesado maior que o valor real [22; 73; 124].

Além disso, o efeito de discriminação de massas em um TIMS é dependente do tempo, ou seja, o valor da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ diminui constantemente com o passar do tempo em função dessa evaporação e transmissão preferencial dos íons mais leves [22; 73; 124].

Em ambas as técnicas mencionadas, a correção desse fenômeno é realizada pela utilização de materiais de referência certificados com composição isotópica conhecida, onde se compara o valor certificado com o seu valor medido experimentalmente no instrumento de acordo com a equação (15).

$$f_{md} = \frac{R_{MRC \text{ certificado}}}{R_{MRC \text{ medido}}} \quad (15)$$

onde:

fmd = fator de discriminação de massas

$R_{MRC \text{ certificado}}$ = valor certificado da razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ do MRC

$R_{MRC \text{ medido}}$ = valor medido no instrumento da razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ do MRC

O valor corrigido da medição da razão isotópica da amostra pode ser então obtido pela equação (16):

$$R_{\text{amostra corrigido}} = fmd \cdot R_{\text{amostra medido}} \quad (16)$$

onde:

$R_{\text{amostra corrigido}}$ = valor corrigido da medida de razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ da amostra

fmd = fator de discriminação de massas obtido pela equação (15)

$R_{\text{amostra medido}}$ = valor medido no instrumento da razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ da amostra

4.3 Parâmetros de desempenho avaliados para validação da metodologia adotada

Alguns parâmetros de desempenho foram selecionados e avaliados com o objetivo de comprovar a capacidade da metodologia adotada em realizar medições de concentrações e razões isotópicas em níveis de ultratraços de urânio presentes em amostras ambientais por esfregação.

4.3.1 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições da concentração de urânio pela técnica de ICP-MS

A comprovação da capacidade da metodologia adotada nesse trabalho para medir concentrações de urânio presentes em amostras ambientais por esfregação pela técnica de ICP-MS foi realizada através da avaliação dos seguintes parâmetros de desempenho: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e recuperação do analito.

As definições de tais parâmetros estão apresentadas na Tabela 4 e as considerações para avaliação de cada parâmetro selecionado estão detalhadas abaixo.

▪ A linearidade foi avaliada por meio das curvas de calibração obtidas para cada lote de amostras analisadas através do coeficiente R^2 fornecido pelo *software* do instrumento, o *QTegra*, sendo este coeficiente calculado pela equação (17) [125].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (17)$$

onde:

R^2 = coeficiente de correlação linear

y_i = intensidade medida no ponto i da curva de calibração

\hat{y}_i = intensidade predita no ponto i da curva de calibração

\bar{y} = intensidade média dos valores medidos

▪ O limite de detecção também foi fornecido pelo *software* do instrumento, o *QTegra*, sendo este limite calculado pela equação (18) [125].

$$\text{LoD} = \frac{3 \cdot \text{SD}_{\text{branco}}}{b} \quad (18)$$

onde:

LoD = limite de detecção

$\text{SD}_{\text{branco}}$ = desvio padrão da leitura do analito no branco (solução HNO_3 2% Sup.)

b = coeficiente angular da curva de calibração

▪ O limite de quantificação foi calculado pela equação (19) [125].

$$\text{LoQ} = \frac{10 \cdot \text{SD}_{\text{branco}}}{b} = 3,3 \cdot \text{LoD} \quad (19)$$

onde:

LoQ = limite de quantificação

$\text{SD}_{\text{branco}}$ = desvio padrão da leitura do analito no branco (solução HNO_3 2% Sup.)

b = coeficiente angular da curva de calibração

LoD = limite de detecção

▪ A exatidão e a precisão foram avaliadas através dos resultados das leituras de concentração de amostras de controle preparadas com soluções do MRC NBL 112-A. A

exatidão foi obtida pela equação (5), sendo a precisão o desvio padrão relativo calculado pela equação (20).

$$\text{DPR \%} = \frac{\text{SD}}{\text{Média}} \cdot 100 \quad (20)$$

onde:

DPR % = desvio padrão relativo

SD = desvio padrão das leituras no instrumento

Média = valor médio das leituras no instrumento

- O fator de recuperação do analito foi calculado através da equação (21):

$$\% \text{Rec} = \frac{m_{\text{U obtida}}}{m_{\text{U adicionada}}} \cdot 100 \quad (21)$$

onde:

%Rec = fator de recuperação do analito

$m_{\text{U obtida}}$ = massa de urânio na amostra obtida através da medição no instrumento

$m_{\text{U adicionada}}$ = massa de urânio intencionalmente adicionada na amostra

A massa de urânio na amostra obtida através da medição no instrumento ($m_{\text{U obtida}}$) foi calculada através das equações (6) e (10). Já a massa de urânio intencionalmente adicionada na amostra simulada ($m_{\text{U adicionada}}$) foi calculada através da diferença das pesagens do cadinho de platina contendo o esfregaço antes e após a adição da solução do MRC NBL U010 multiplicada pela concentração da solução adicionada, conforme equação (22).

$$m_{\text{U adicionada}} = (m_f - m_i) \cdot C_{\text{solução MRC}} \quad (22)$$

onde:

m_i = massa do cadinho de platina contendo o esfregaço antes da adição da solução do MRC

m_f = massa do cadinho de platina contendo o esfregaço depois da adição da solução do MRC

$C_{\text{solução MRC}}$ = concentração da solução de MRC adicionada

4.3.2 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ pelas técnicas de ICP-MS e TIMS

A comprovação da capacidade da metodologia adotada nesse trabalho para medir a razão isotópica do urânio presente em amostras ambientais por esfregaço pelas técnicas de ICP-MS e TIMS foi realizada através da avaliação dos seguintes parâmetros de desempenho: exatidão e precisão.

Para o ICP-MS, a exatidão e a precisão foram avaliadas através dos resultados das leituras de razão isotópica das amostras simuladas dopadas com uma solução do MRC NBL U010. Para o TIMS, tais parâmetros foram avaliados através dos resultados das leituras de amostras de controle dos MRCs NBL U100 e U200 que foram depositadas no mesmo carrossel das amostras analisadas.

A exatidão foi obtida pela equação (23), sendo a precisão o desvio padrão relativo calculado pela equação (20).

$$\text{Exatidão \%} = \frac{R_{\text{MRC medido corrigido}} - R_{\text{MRC certificado}}}{R_{\text{MRC certificado}}} \cdot 100 \quad (23)$$

onde:

Exatidão % = diferença percentual entre o valor da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medido no instrumento e o valor certificado do MRC

$R_{\text{MRC medido corrigido}}$ = razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ do MRC medida no instrumento corrigida pelo fator de discriminação de massas através da equação (16)

$R_{\text{MRC certificado}}$ = razão isotópica certificada de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ do MRC

4.4 Incerteza de Medição

Um resultado analítico não é considerado completo sem uma declaração sobre a incerteza associada à medição [126].

As estimativas das incertezas de medição foram realizadas com base nos Guias da EURACHEM e GUM [116; 118]. Foram utilizadas as expressões para combinação de incerteza (propagação de erros) relacionadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Expressões para combinação de incerteza (propagação de erros)

| Equação para calcular o resultado, y | Combinação das incertezas (Δ) |
|--------------------------------------|---|
| $y = k a$ | $\Delta y = k \Delta a$ |
| $y = a + b$ | $\Delta y = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ |
| $y = a - b$ | $\Delta y = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ |
| $y = a b$ | $\Delta y = y \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}$ |
| $y = \frac{a}{b}$ | $\Delta y = y \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}$ |

Fonte: adaptado de [127]

4.4.1 Estimativa da incerteza dos resultados de quantidade de urânio

A equação (24) foi utilizada como modelo matemático para estimativa da incerteza associada aos valores de quantidade de urânio obtidos nas amostras analisadas.

$$m_U = \frac{I - a}{b} \cdot m_{\text{amostra}} \quad (24)$$

onde:

m_U = massa de urânio calculada

I = média das intensidades obtidas nas leituras da amostra

a = coeficiente linear da curva de calibração

b = coeficiente angular da curva de calibração

As fontes de incerteza consideradas para a obtenção da quantidade de urânio presente nas amostras analisadas estão representadas no diagrama de causa e efeito exibido na Figura 37 e classificadas na Tabela 13.

Figura 37 - Diagrama de causa e efeito para as fontes de incerteza consideradas nas medições da concentração de urânio

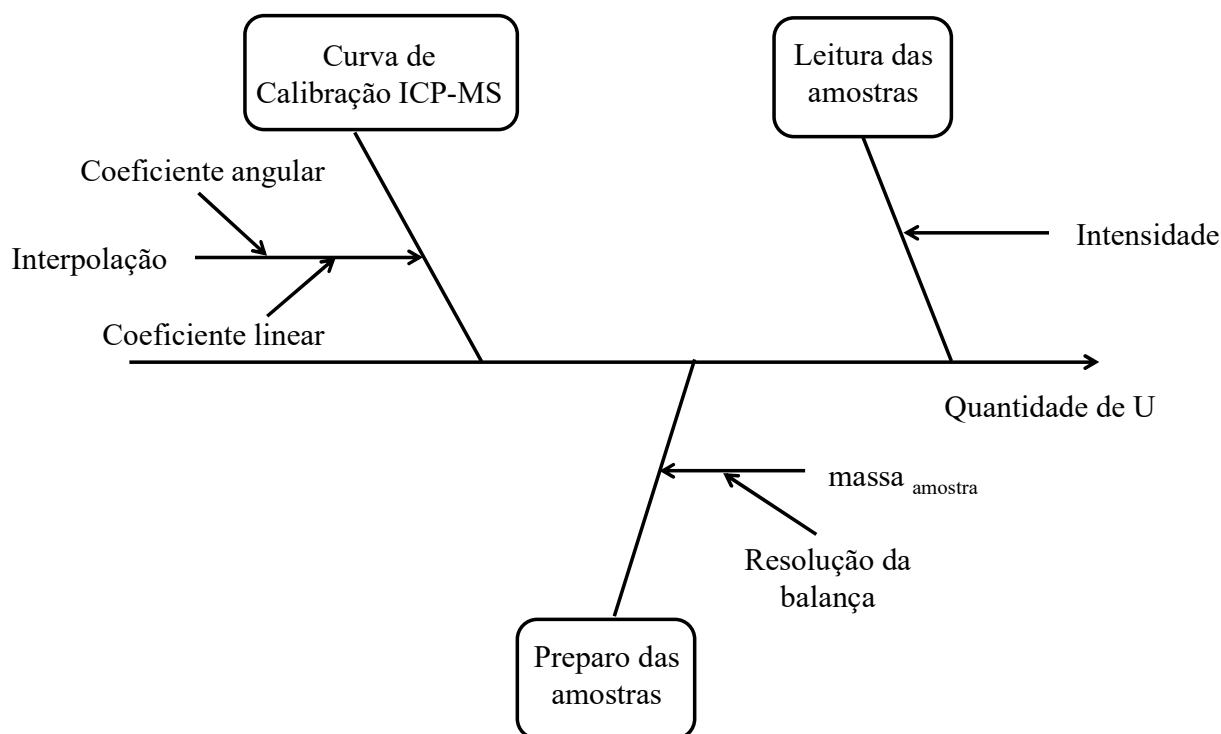


Tabela 13 - Classificação das fontes de incerteza consideradas nas medições da concentração de urânio

| Fonte de Incerteza | Distribuição | Tipo |
|--|--------------|------|
| Interpolação (curva de calibração) | Normal | A |
| Coeficiente angular (curva de calibração) | | |
| Coeficiente linear (curva de calibração) | | |
| Medições repetidas da intensidade (leitura das amostras) | Normal | A |
| Resolução da balança (preparo das amostras) | Retangular | B |

Com relação ao desvio padrão associado à interpolação da curva de calibração, utilizou-se as equações (25) e (26) para obtenção desse dado [121].

$$s = \frac{rsd}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{y})^2}{b^2(\sum(x_i - \bar{x})^2)}} \quad (25)$$

onde:

b = coeficiente angular da curva de calibração

m = número de pontos utilizados para obtenção da curva de calibração

n = número de repetições da leitura no instrumento

\bar{y}_0 = média das intensidades obtidas nas leituras da amostra

\bar{y} = média dos valores de intensidade usados para obtenção da curva de calibração

x_i = concentração medida no ponto i da curva de calibração

\bar{x} = média dos valores de concentração usados para obtenção da curva de calibração

rsd = desvio padrão residual obtido pela equação (26)

$$\text{rsd} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - 2}} \quad (26)$$

onde:

y_i = intensidade medida no ponto i da curva de calibração

\hat{y}_i = intensidade predita no ponto i da curva de calibração obtida através da equação da curva de calibração

m = número de pontos utilizados para obtenção da curva de calibração

Já os desvios associados aos coeficientes angular e linear da curva de calibração foram obtidos através do uso do *software Past*.

Para se obter a incerteza combinada (u_c), considerou-se o modelo matemático expresso pela equação (24), as fontes de incerteza relacionadas na Tabela 13 e as expressões para combinação de incertezas relacionadas na Tabela 12. Dessa forma, a incerteza combinada foi obtida através da equação (27).

$$u_c = m_U \sqrt{\left(\frac{u_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{curva}}}{1}\right)^2} \quad (27)$$

onde:

m_U = massa de urânio calculada pela equação (24)

u_I = incerteza padrão referente à repetibilidade das leituras de intensidade de cada amostra

I = média da intensidade obtida nas leituras repetidas de cada amostra

u_b = incerteza padrão referente ao coeficiente angular da curva de calibração

b = coeficiente angular da curva de calibração

u_a = incerteza padrão referente ao coeficiente angular da curva de calibração

a = coeficiente linear da curva de calibração

u_m = incerteza padrão referente à resolução da balança

m = massa da amostra

u_{curva} = incerteza padrão referente à interpolação realizada através da curva de calibração

Por fim, a incerteza expandida (U) foi obtida através da equação (3) considerando o fator de abrangência $k = 2$ (nível de confiança de 95,45%).

4.4.2 Estimativa da incerteza dos resultados da razão isotópica de $n(U-235)/n(U-238)$

A equação (28) foi utilizada como modelo matemático para estimativa da incerteza associada aos valores da razão isotópica de $n(U-235)/n(U-238)$, sendo essa equação uma combinação das equações (15) e (16).

$$R_{\text{amostra corrigido}} = \frac{R_{\text{MRC certificado}}}{R_{\text{MRC medido}}} \cdot R_{\text{amostra medido}} \quad (28)$$

onde:

$R_{\text{amostra corrigido}}$ = valor corrigido da medida de razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ da amostra

$R_{\text{MRC certificado}}$ = valor certificado da razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ do MRC

$R_{\text{MRC medido}}$ = valor medido no instrumento da razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ do MRC

$R_{\text{amostra medido}}$ = valor medido no instrumento da razão isotópica $n(U-235)/n(U-238)$ da amostra

As fontes de incerteza consideradas para a obtenção da razão isotópica de $n(U-235)/n(U-238)$ estão representadas no diagrama de causa e efeito exibido na Figura 38 e classificadas na Tabela 14.

Figura 38 - Diagrama de causa e efeito para as fontes de incerteza consideradas nas medições da razão isotópica de urânio

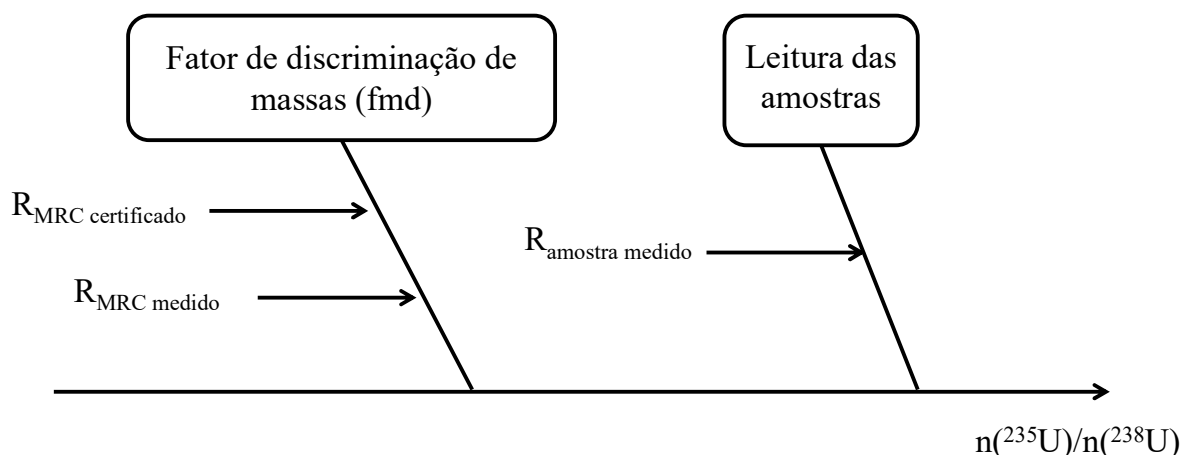


Tabela 14 - Classificação das fontes de incerteza consideradas nas medições da razão isotópica de urânio

| Fonte de Incerteza | Distribuição | Tipo |
|--|--------------|------|
| Valor certificado da razão isotópica do MRC | Retangular | B |
| Medições repetidas da razão isotópica do MRC | Normal | A |
| Medições repetidas da razão isotópica das amostras | Normal | A |

Para se obter a incerteza combinada (u_c), considerou-se o modelo matemático expresso pelas equações (15) e (16), as fontes de incerteza relacionadas na Tabela 14 e as expressões para combinação de incertezas relacionadas na Tabela 12.

É importante destacar que, como o material de referência certificado foi medido mais de uma vez, primeiramente foi necessário calcular o fator de discriminação de massas médio com sua respectiva incerteza associada. O mesmo procedimento foi adotado para as medições da razão isotópica realizadas no TIMS, visto que a mesma amostra foi depositada em diferentes filamentos, sendo, portanto, o valor da razão isotópica a média dos resultados obtidos em todos os filamentos que continham a mesma amostra.

Por fim, a incerteza expandida (U) foi obtida através da equação (3) considerando o fator de abrangência $k = 2$ (nível de confiança de 95,45%).

4.4.3 Estimativa da incerteza da média dos resultados obtidos

Para calcular a incerteza associada à média de resultados obtidos foi utilizada a equação (29), onde se considerou a variação entre os resultados obtidos, ou seja, o desvio padrão.

$$U = \frac{S_{\text{amostras}}}{\sqrt{t}} \cdot k \quad (29)$$

onde:

U = incerteza expandida da média de resultados obtidos

S_{amostras} = desvio padrão entre os resultados finais de amostras diferentes

t = quantidade de amostras analisadas

k = fator de abrangência (k = 2 para o nível de confiança de 95,45%).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No desenvolvimento do presente trabalho foram preparadas e analisadas quatro tipos de amostras: branco de processo, branco de esfregação, amostras simuladas e amostras reais.

As medições de concentração de urânio presente nas amostras foram realizadas pela técnica de ICP-MS e as medições da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ foram realizadas pelas técnicas de ICP-MS e TIMS. As análises realizadas para cada tipo de amostra estão detalhadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Análises realizadas para cada tipo de amostra

| Descrição amostra | Medição de Concentração | Medição de Razão Isotópica | |
|---------------------------|-------------------------|----------------------------|------|
| | ICP-MS | ICP-MS | TIMS |
| Branco de Processo (BP) | X | | |
| Branco de Esfregação (BE) | X | | |
| Amostra Simulada (AS) | X | X | |
| Amostra Real (AR) | X | X | X |

No ICP-MS, as amostras foram analisadas em cinco lotes distintos, conforme detalhamento na Tabela 16.

Tabela 16 - Detalhamento dos lotes de análise por ICP-MS

| Lote | Código Amostra | Descrição Amostra |
|--------|----------------|-------------------|
| Lote 1 | BP-1 | Branco Processo |
| | BE-1 | Branco Esfregação |
| | BE-2 | Branco Esfregação |
| Lote 2 | BE-3 | Branco Esfregação |
| | AS-1 | Amostra Simulada |
| | AS-2 | Amostra Simulada |
| Lote 3 | AS-3 | Amostra Simulada |
| | BP-2 | Branco Processo |
| | BP-3 | Branco Processo |
| Lote 4 | BE-4 | Branco Esfregação |
| | AS-4 | Amostra Simulada |
| Lote 5 | BE-5 | Branco Esfregação |
| Lote 5 | AR-1 | Amostra Real |
| | AR-2 | Amostra Real |

No TIMS, as amostras foram analisadas em um único lote, conforme detalhamento na Tabela 17.

Tabela 17 - Detalhamento do lote de análise por TIMS

| Lote | Código Amostra | Descrição Amostra |
|--------|----------------|-------------------|
| Lote 1 | AR-1 | Amostra Real |
| | AR-2 | Amostra Real |

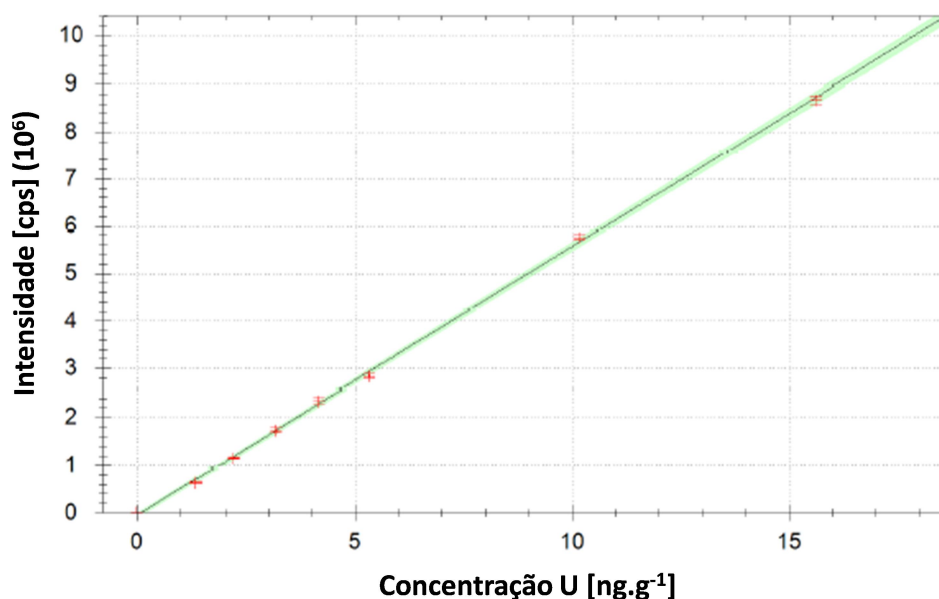
5.1 Curvas de calibração do ICP-MS

Como o ICP-MS mede a intensidade de corrente iônica do elemento urânio presente na amostra, utilizou-se a regressão linear calculada pelo *software* do ICP-MS, o *QTegra*, para estabelecer uma relação entre as intensidades iônicas de urânio medidas no instrumento e a concentração de urânio presente nas soluções de calibração. As medições das concentrações de urânio presentes nas amostras foram, portanto, interpolações realizadas através da função linear obtida pela curva de calibração.

As curvas de calibração foram preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do MRC multielementar SPEX CLMS-2N em matriz de HNO₃ 2% Suprapur. As faixas de concentração de urânio de cada curva foram prontadas de acordo com os tipos de amostras analisadas em cada lote de análise.

Os gráficos gerados pelo *software QTegra*, com suas respectivas funções de regressão linear e seus coeficientes R², estão apresentados nas Figuras 39, 40, 41, 42 e 43.

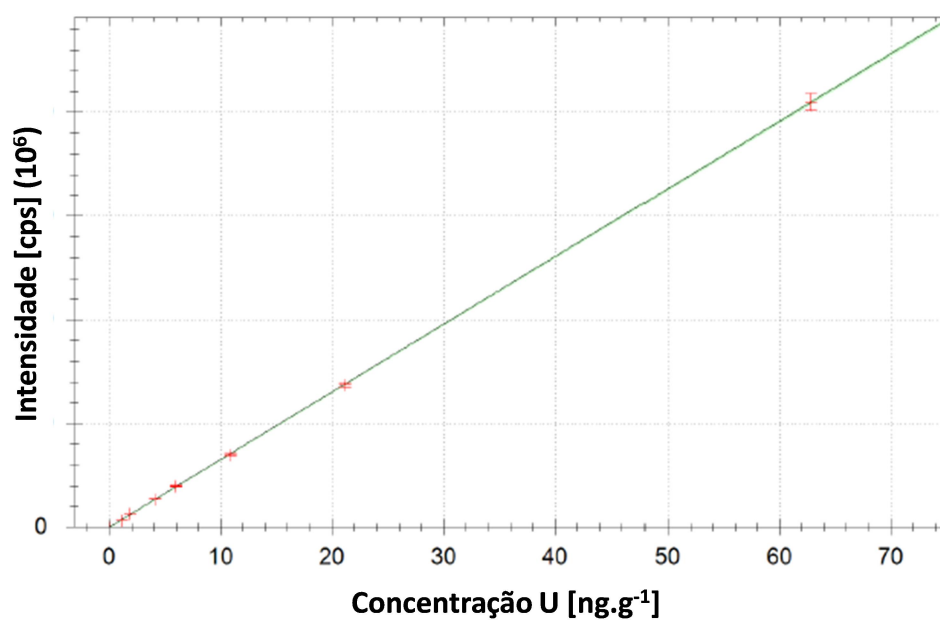
Figura 39 - Curva de calibração para as amostras BP-1, BE-1 e BE-2 (Lote 1)



$$f(x) = 562023.9399 * x + -55923.3142$$

$$R^2 = 0.9995$$

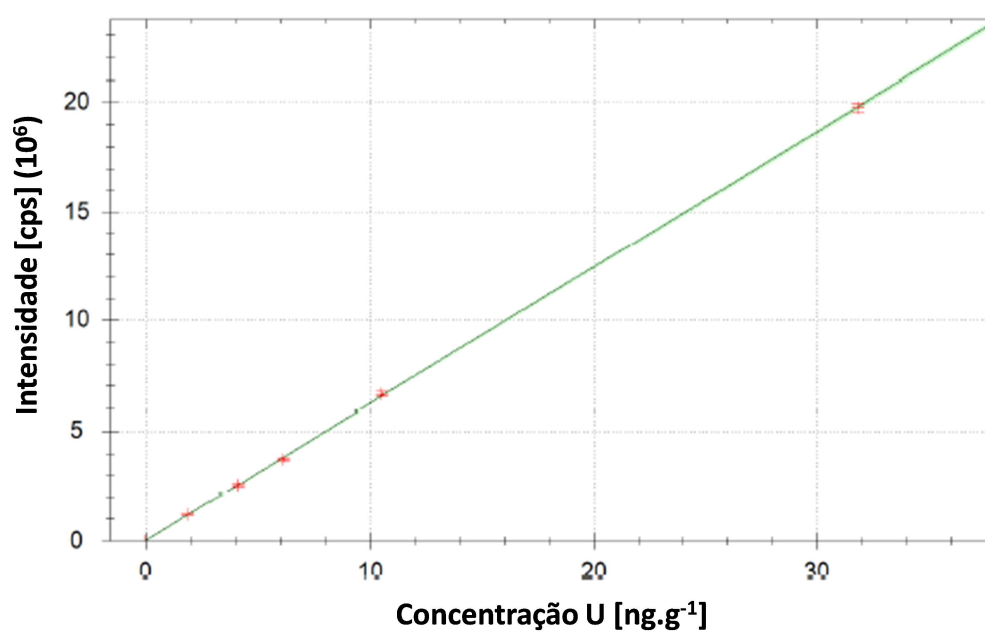
Figura 40 - Curva de calibração para as amostras BE-3, AS-1, AS-2 e AS-3 (Lote 2)



$$f(x) = 652164.4568 * x + -27307.4371$$

$$R^2 = 1.0000$$

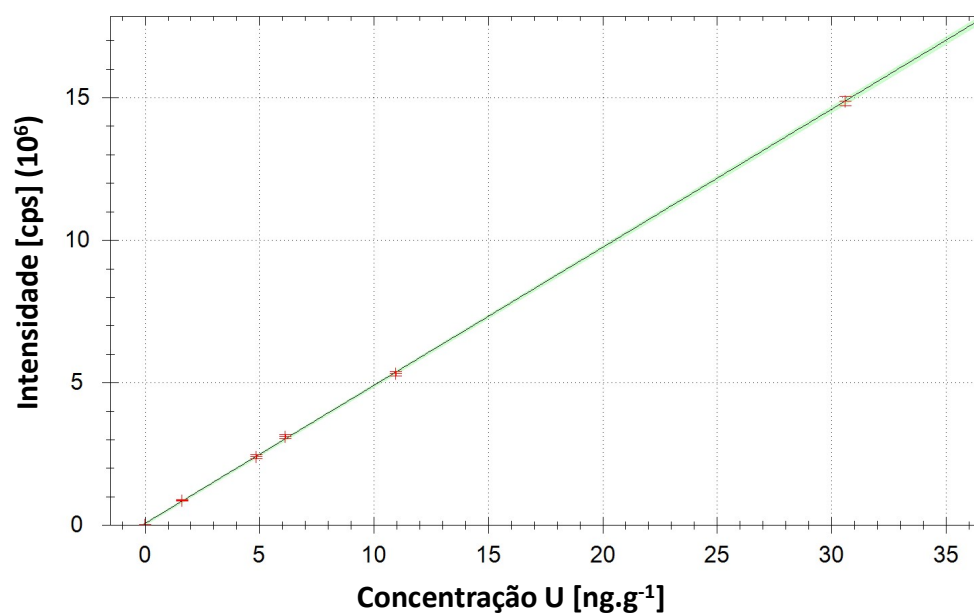
Figura 41 - Curva de calibração para as amostras BP-2, BP-3, BE-4 e AS-4 (Lote 3)



$$f(x) = 621117.8150 * x + 17922.0412$$

$$R^2 = 1.0000$$

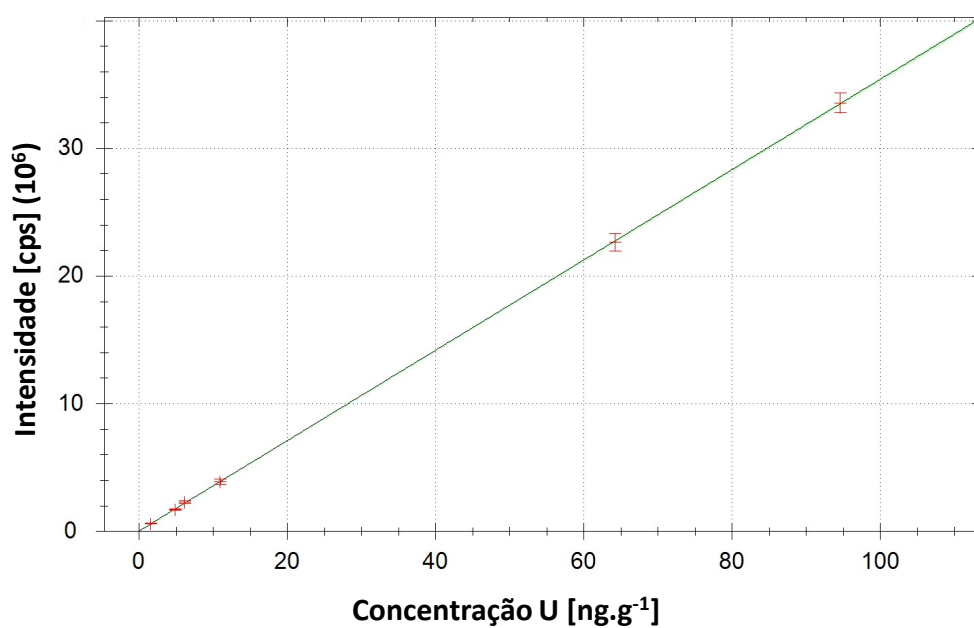
Figura 42 - Curva de calibração para a amostra BE-5 (Lote 4)



$$f(x) = 484347.0998 \cdot x + 54405.4463$$

$$R^2 = 0.9999$$

Figura 43 - Curva de calibração para as amostras AR-1 e AR-2 (Lote 5)



$$f(x) = 353736.7988 \cdot x + 9488.4954$$

$$R^2 = 1.0000$$

5.2 Tendência de medição para as medições de concentração por ICP-MS

Em função do desempenho imperfeito associado a qualquer processo de medição, considerou-se um fator para correção das medidas de concentração de urânio. Esse fator de correção foi considerado como a tendência de medição e foi obtido através do emprego de amostras de controle do MRC NBL 112-A.

Os valores de concentração de urânio medidos e esperados nas amostras de controle analisadas em cada um dos lotes de análise, bem como os valores de tendência de medição (*bias*) calculados pela equação (5) estão apresentados na Tabela 18. Vale destacar que os valores medidos de concentração do MRC apresentados já estão descontados dos valores de concentração de urânio obtidos nas leituras de branco da matriz.

Tabela 18 - Valores de concentração de urânio medido e esperado do MRC NBL 112-A com seu respectivo resultado de tendência de medição

| Lote | Amostras | MRC NBL 112-A esperado (ng.g ⁻¹) | MRC NBL 112-A medido (ng.g ⁻¹) | Bias |
|------|-------------------------|--|--|--------|
| 1 | BP-1, BE-1 e BE-2 | 5,182 | 5,587 | 5,84% |
| 2 | BE-3, AS-1, AS-2 e AS-3 | 10,339 | 10,837 | 4,36% |
| 3 | BP-2, BP-3, BE-4 e AS-4 | 10,453 | 10,897 | 4,16% |
| 4 | BE-5 | 10,900 | 11,818 | 9,43% |
| 5 | AR-1 e AR-2 | 10,900 | 12,371 | 13,70% |

Conforme pode ser visualizado na Tabela 18, o *bias* está em torno de 4 a 6% para os três primeiros lotes de análise. No entanto, ao analisar os dois últimos lotes de amostras, os valores mais elevados da tendência de medição (próximos a 10%) sinalizaram uma necessidade de calibração mais aprimorada do instrumento.

5.3 Fator de discriminação de massas

A correção do fenômeno de discriminação de massas no ICP-MS foi realizada através de medições da composição isotópica dos MRCs NBL 112-A e NBL U030A. Como foi adotada a sequência de medições *Sample-Standard-Bracketing*, o fator de discriminação de massas utilizado para correção da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ das amostras foi o valor médio considerando as medições do MRC antes e após a medição de cada amostra, conforme apresentado na Tabela 19. O valor de *fmd* foi calculado através da equação (15). A incerteza associada ao *fmd* médio foi obtida através das expressões para combinação de incerteza relacionadas na Tabela 12.

Tabela 19 - Valores da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medidos e certificados dos MRCs utilizados para o cálculo do fator de discriminação de massas no ICP-MS

| Amostra | $R_{\text{MRC}} \text{ medido}$ | $R_{\text{MRC}} \text{ certificado}$ | fmd | fmd _{médio} | |
|---------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| AS-1 | $0,007200 \pm 0,000020$ | $0,0072543 \pm 0,000004$ NBL 112-A | $1,007490 \pm 0,002834$ | $1,006257 \pm 0,002211$ | |
| | $0,007218 \pm 0,000024$ | | $1,005024 \pm 0,003394$ | | |
| AS-2 | $0,007218 \pm 0,000024$ | | $1,005024 \pm 0,003394$ | $1,004821 \pm 0,001970$ | |
| | $0,007221 \pm 0,000014$ | | $1,004618 \pm 0,002004$ | | |
| AS-3 | $0,007221 \pm 0,000014$ | | $1,004618 \pm 0,002004$ | $1,004192 \pm 0,001848$ | |
| | $0,007227 \pm 0,000022$ | | $1,003765 \pm 0,003106$ | | |
| AS-4 | $0,007196 \pm 0,000015$ | | $1,008046 \pm 0,002235$ | $1,005834 \pm 0,002124$ | |
| | $0,007228 \pm 0,000026$ | | $1,003622 \pm 0,003613$ | | |
| AR-1 | $0,031493 \pm 0,000077$ | | $0,031367 \pm 0,000017$ NBL U030A | $0,995988 \pm 0,002499$ | $0,990297 \pm 0,002175$ |
| | $0,031857 \pm 0,000114$ | | | $0,984606 \pm 0,003561$ | |
| AR-2 | $0,032052 \pm 0,000068$ | $0,978610 \pm 0,002164$ | | $0,977906 \pm 0,002263$ | |
| | $0,032098 \pm 0,000129$ | $0,977201 \pm 0,003975$ | | | |

A correção do fenômeno de discriminação de massas no TIMS foi realizada através de medições da composição isotópica do MRC NBL U030A. Como foram realizadas medições do MRC em mais de um filamento, o fator de discriminação de massas utilizado para correção da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ das amostras foi o valor médio de todas as medições realizadas do MRC, conforme apresentado na Tabela 20. O valor de fmd foi calculado através da equação (15). A incerteza associada ao fmd médio foi obtida através da equação (29).

Tabela 20 - Valores da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medidos e certificados do MRC utilizado para o cálculo do fator de discriminação de massas no TIMS

| $R_{\text{MRC}} \text{ medido}$ | $R_{\text{MRC}} \text{ certificado}$ | fmd | fmd _{médio} |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $0,031529 \pm 0,000019$ | $0,031367 \pm 0,000017$ NBL U030A | $0,994860 \pm 0,000816$ | $0,994874 \pm 0,000188$ |
| $0,031520 \pm 0,000009$ | | $0,995139 \pm 0,000611$ | |
| $0,031534 \pm 0,000022$ | | $0,994699 \pm 0,000873$ | |
| $0,031531 \pm 0,000005$ | | $0,994799 \pm 0,000565$ | |

Normalmente, os valores do fator de discriminação de massas são bem próximos da unidade [53], o que pôde ser verificado nesse trabalho. Verificou-se ainda que os valores de fmd obtidos estão coerentes com valores obtidos em trabalhos similares que também empregaram as técnicas de ICP-MS e TIMS para medição da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$, conforme pode ser visualizado na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores de referência do fator de discriminação de massas para medições da razão $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$

| Referência | Técnica | fmd |
|------------|-----------|-----------------------|
| [3] | ICP-MS | $1,0015 \pm 0,0039$ |
| [22] | ICP-MS | $1,0166 \pm 0,0017$ |
| [22] | TIMS | $0,99971 \pm 0,00018$ |
| [37] | ICP-MS | $1,0098 \pm 0,0050$ |
| [56] | HR-ICP-MS | 1,0086 |

5.4 Parâmetros de desempenho avaliados para validação da metodologia adotada

A seleção dos parâmetros de desempenho para validação da metodologia adotada foi avaliada de acordo com sua aplicabilidade para o uso pretendido de medir concentrações e composições isotópicas de urânio presentes em níveis de ultratraços em amostras ambientais por esfregaço.

5.4.1 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições de concentração de urânio pela técnica de ICP-MS

Os parâmetros de desempenho selecionados para comprovação da capacidade da metodologia adotada nesse trabalho em medir concentrações de urânio foram: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e recuperação do analito. As definições de tais parâmetros estão apresentadas na Tabela 4 e as considerações para avaliação de cada parâmetro selecionado estão detalhadas no item 4.3.1.

A Tabela 22 apresenta os valores dos parâmetros de desempenho avaliados para validação da metodologia adotada. A faixa de operação foi definida de acordo com os tipos de amostra analisadas em cada lote de análise. A linearidade foi estabelecida através do coeficiente R^2 fornecido pelo *software* do instrumento, o *QTegra*, sendo este coeficiente calculado pela equação (17). O limite de detecção também foi fornecido pelo *software* do instrumento, sendo este limite calculado pela equação (18). O limite de quantificação foi calculado pela equação (19). A exatidão foi obtida pela equação (5). A precisão foi estabelecida pelo desvio padrão relativo (DPR) calculado pela equação (20) referente às leituras das amostras de controle preparadas com soluções do MRC NBL 112-A.

Tabela 22 - Parâmetros de desempenho avaliados para as medições de concentração de urânio por ICP-MS

| Lote | Faixa de Operação | Linearidade | Limite de Detecção | Limite de Quantificação | Exatidão | Precisão |
|--------|---------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|----------|----------|
| Lote 1 | 0 - 15 ng.g ⁻¹ | 0,9995 | 0,0022 ng.g ⁻¹ | 0,0073 ng.g ⁻¹ | 5,84% | 2,71% |
| Lote 2 | 0 - 60 ng.g ⁻¹ | 1,0000 | 0,0008 ng.g ⁻¹ | 0,0026 ng.g ⁻¹ | 4,36% | 3,74% |
| Lote 3 | 0 - 30 ng.g ⁻¹ | 1,0000 | 0,0004 ng.g ⁻¹ | 0,0013 ng.g ⁻¹ | 4,16% | 3,05% |
| Lote 4 | 0 - 30 ng.g ⁻¹ | 0,9999 | 0,0034 ng.g ⁻¹ | 0,0112 ng.g ⁻¹ | 9,43% | 2,06% |
| Lote 5 | 0 - 90 ng.g ⁻¹ | 1,0000 | 0,0036 ng.g ⁻¹ | 0,0119 ng.g ⁻¹ | 13,70% | 4,92% |

Com relação à linearidade, observou-se uma notória correlação linear, visto que quanto mais próximo o coeficiente R^2 for da unidade, melhor é o ajuste dos pontos na curva de calibração.

Para avaliar a adequação dos limites de detecção e dos limites de quantificação, considerou-se um comparativo com o menor valor de quantidade de urânio esperada nos tipos de amostras analisadas no presente trabalho, ou seja, nas amostras de branco de processo. De acordo com referências encontradas na literatura, a quantidade de urânio presente nesse tipo de amostra é de cerca de 0,02 a 0,06 ng de urânio [24; 70; 82; 106]. Dessa forma, a fim de realizar uma comparação entre os valores do limite de quantificação obtidos com o intervalo de referência citado, foi preciso multiplicar os valores de limite de quantificação, cuja unidade é ng.g⁻¹, por um valor médio da massa das amostras analisadas, de modo que os dois valores de comparação estejam em ng, o que pode ser visualizado na Tabela 23.

Tabela 23 - Conversão dos valores do limite de quantificação de concentração para massa

| Lote | Limite de Quantificação (ng.g ⁻¹) | Limite de Quantificação (ng) | Valor de referência (ng) |
|--------|---|------------------------------|--------------------------|
| Lote 1 | 0,0073 | 0,0145 | 0,02 a 0,06 |
| Lote 2 | 0,0026 | 0,0079 | |
| Lote 3 | 0,0013 | 0,0040 | |
| Lote 4 | 0,0109 | 0,0337 | |
| Lote 5 | 0,0119 | 0,0713 | |

Conforme pode ser verificado na Tabela 23, os limites de quantificação obtidos para os lotes 1, 2 e 3 são menores que o limite inferior do intervalo de referência e o limite de quantificação obtido para o lote 4 está dentro do intervalo de referência. Apenas o limite de quantificação obtido para o lote 5 é maior do que o limite superior do intervalo de referência, no entanto, são valores próximos.

Com relação aos valores do limite de quantificação obtidos, duas ponderações importantes precisam ser feitas. A primeira delas diz respeito aos lotes em que amostras de branco de processo foram analisadas, pois esse tipo de amostra só foi analisado nos lotes 1 e 3 nos quais os valores de limite de quantificação estão abaixo do limite inferior do intervalo de referência. A segunda diz respeito aos valores de quantidade de urânio obtidos nesse trabalho para esse tipo de amostra serem cerca de cinco vezes superior quando comparados ao limite inferior do intervalo de referência, sendo justificado pelo fato do presente trabalho não ter sido realizado em ambiente laboratorial com classificação de sala limpa, quando os demais trabalhos de referência foram. Considerando essa exposição, o limite de detecção e o limite de quantificação foram considerados adequados para a empregabilidade da metodologia adotada nesse trabalho.

Como um processo de medição nunca é perfeito, os valores medidos não coincidem exatamente com os valores verdadeiros [22]. O valor da exatidão demonstra o quão próximo o processo de medição empregado está de obter os valores verdadeiros como resultado. Já o valor de precisão demonstra o quão próximas as repetições das leituras estão entre si. Sendo assim, os valores de exatidão e precisão apresentados na Tabela 22 foram ponderados como adequados considerando que o analito está presente em níveis de ultratraços.

Uma observação importante precisa ser feita com relação aos valores de exatidão obtidos para os lotes 4 e 5 que apresentaram valores da ordem de 10%, superiores aos demais lotes, indicando a necessidade de realizar uma calibração mais aprimorada do instrumento. É importante destacar que no lote 4 foi realizada apenas a análise de uma amostra de branco de esfregaço e no lote 5 foram realizadas apenas análises de amostras reais, cujas quantidades de urânio são significativamente superiores.

Para avaliação do fator de recuperação do analito, amostras simuladas foram preparadas através da dopagem do esfregaço com uma solução do MRC NBL U010 contendo aproximadamente 30 ng de urânio.

Os valores das quantidades de urânio medidos no instrumento foram calculados através das equações (6) e (10) e estão apresentados na Tabela 24 juntamente com os valores das quantidades de urânio inseridos artificialmente no esfregaço (esperado) obtidos através da equação (22) e os fatores de recuperação do analito (%Rec) obtidos através da equação (21).

Tabela 24 - Valores das quantidades de urânio medidos e inseridos artificialmente nas amostras simuladas com seus respectivos fatores de recuperação do analito

| Amostra | U (ng) medido | U (ng) esperado | Erro relativo % | %Rec |
|---------|---------------|-----------------|-----------------|--------|
| AS-1 | 18,69 | 25,38 | 26,4% | 73,6% |
| AS-2 | 27,34 | 28,49 | 4,0% | 96,0% |
| AS-3 | 27,17 | 28,51 | 4,7% | 95,3% |
| AS-4 | 29,40 | 28,36 | 3,7% | 103,7% |

Como a determinação de traços de urânio em amostras ambientais requer dissolução de uma grande quantidade de amostra, pode ocorrer a introdução de altas concentrações de outros elementos no sistema, portanto, as recuperações químicas podem variar consideravelmente [84]. Além disso, a amostra passa por várias etapas de processamento químico, o que também interfere diretamente nessa recuperação.

Com relação à amostra AS-1, observou-se que o resíduo da segunda evaporação ficou impregnado no fundo do tubo e não dissolveu completamente após a adição do HNO₃ 2% Suprapur utilizado como matriz para realização da medição no ICP-MS. Esse fato justifica o baixo valor do fator de recuperação do analito obtido para essa amostra.

Nas amostras AS-2 e AS-3, os valores do fator de recuperação do analito obtidos são levemente inferiores a 100%, o que demonstra que houve alguma perda do analito. Tal perda pode ter ocorrido por diversos fatores como: decomposição, digestão ácida incompleta, adsorção em recipientes, métodos de separação ou transferência ineficiente da solução contendo a amostra [79].

Para o fator de recuperação do analito levemente superior a 100% obtido na amostra AS-4, pode-se considerar que outros elementos que não o analito, por não terem sido totalmente separados, podem ter contribuído positivamente para o sinal de medição [79].

Todos os valores de %Rec obtidos para as amostras simuladas, com exceção da AS-1 que apresentou uma observação que justifica o seu resultado, estão muito próximos de 100%, indicando que a metodologia de separação e purificação do urânio está adequada. Vale destacar ainda que as diferenças observadas entre os valores das quantidades de urânio medidos no instrumento e os valores das quantidades de urânio inseridos na dopagem do esfregaço são próximas aos valores de exatidão verificados para as medições de concentração por ICP-MS.

Considerando a exposição acima sobre os parâmetros de desempenho apresentados e avaliados, verificou-se que a metodologia adotada no presente trabalho está adequada para o propósito de medir concentrações de urânio presentes em amostras ambientais por esfregaço em níveis de ultratraços pela técnica de ICP-MS. Sendo assim, a metodologia foi considerada validada para esse propósito.

5.4.2 Avaliação de parâmetros de desempenho para as medições de razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ pelas técnicas de ICP-MS e TIMS

Os parâmetros de desempenho selecionados para comprovação da capacidade da metodologia adotada nesse trabalho em medir razões isotópicas de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ foram: exatidão e precisão. As definições de tais parâmetros estão apresentadas na Tabela 4 e as considerações para avaliação de cada parâmetro selecionado estão detalhadas no item 4.3.2.

Para o ICP-MS, a exatidão e a precisão foram avaliadas através dos resultados das leituras de razão isotópica das amostras simuladas dopadas com uma solução do MRC NBL U010. A Tabela 25 apresenta os valores dos parâmetros de desempenho avaliados nesse trabalho para validação da metodologia adotada, onde os valores de razão isotópica medidos no instrumento foram corrigidos pelos fatores de discriminação de massas calculados pela equação (15) e apresentados na Tabela 19. A exatidão foi obtida pela equação (23). A precisão foi estabelecida pelo desvio padrão relativo (DPR) calculado pela equação (20) referente às leituras das amostras simuladas.

Tabela 25 - Parâmetros de desempenho avaliados para as medições de razão isotópica de urânio pela técnica de ICP-MS

| Amostra | $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ certificado | $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medido corrigido | Exatidão | Precisão |
|---------|--|---|----------|----------|
| AS-1 | NBL U010 $0,010140 \pm 0,000010$ | $0,009869 \pm 0,000035$ | 2,67% | 0,48% |
| AS-2 | | $0,009906 \pm 0,000034$ | 2,31% | 0,48% |
| AS-3 | | $0,009886 \pm 0,000032$ | 2,51% | 0,46% |
| AS-4 | | $0,009898 \pm 0,000030$ | 2,39% | 0,37% |

Os valores de exatidão e precisão apresentados na Tabela 25 foram considerados adequados considerando que o analito está presente em níveis de ultratraços. No entanto, outro cálculo de exatidão foi realizado considerando o impacto da composição isotópica do urânio natural presente no material do esfregaço. Nesse cálculo, descontou-se o valor das intensidades de U-235 e U-238 medidos nas amostras de branco de esfregaço do lote de

análise, conforme apresentado na Tabela 26. Além disso, os valores calculados da razão $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ também foram corrigidos pelos fatores de discriminação de massas apresentados na Tabela 19.

Tabela 26 - Valores das intensidades medidas para os isótopos U-235 e U-238 nas amostras simuladas e de branco de esfregaço com suas respectivas razões isotópicas corrigidas e comparadas com o valor certificado do MRC NBL U010

| Amostra | Amostra Simulada | | Branco de Esfregaço | | $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ corrigido | $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ certificado | Exatidão |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--|----------|
| | Intensidade ^{235}U (cps) | Intensidade ^{238}U (cps) | Intensidade ^{235}U (cps) | Intensidade ^{238}U (cps) | | | |
| AS-1 | 47.171 | 4.805.181 | 4.684 | 618.461 | 0,010212 | 0,010140 | 0,71% |
| AS-2 | 66.736 | 6.744.686 | | | 0,010178 | | 0,37% |
| AS-3 | 66.195 | 6.706.992 | | | 0,010145 | | 0,05% |
| AS-4 | 68.284 | 6.945.331 | 4.773 | 627.441 | 0,010111 | | 0,28% |

A partir dos resultados apresentados na Tabela 26 verificou-se uma melhoria considerável nos valores de exatidão obtidos que passaram de cerca de 2 a 3% para menos de 1%, demonstrando que por se tratar de amostras com baixos teores de urânio, o sinal do urânio presente naturalmente no material do esfregaço contribui de maneira considerável na medição da composição isotópica da amostra. Essa outra avaliação dos valores de exatidão corroborou ainda mais para a constatação da adequabilidade da metodologia adotada.

Para o TIMS, a exatidão e a precisão foram avaliadas através dos resultados das leituras de amostras de controle dos MRCs NBL U100 e U200 que foram depositadas no mesmo carrossel das amostras analisadas. A Tabela 27 apresenta a comparação entre os valores de razão isotópica certificados e os valores medidos no instrumento corrigidos pelo fator de discriminação de massas apresentado na Tabela 20, sendo a exatidão obtida pela equação (23). A precisão foi estabelecida pelo desvio padrão relativo (DPR) calculado pela equação (20) referente às leituras das amostras de controle.

Tabela 27 - Parâmetros de desempenho avaliado para as medições de razão isotópica de urânio pela técnica TIMS

| MRC | $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ certificado | $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medido corrigido | Exatidão | Precisão |
|------|--|---|----------|----------|
| U100 | $0,113596 \pm 0,000112$ | $0,113090 \pm 0,000046$ | 0,45% | 0,21% |
| | | $0,113095 \pm 0,000037$ | 0,44% | 0,24% |
| U200 | $0,251259 \pm 0,000260$ | $0,249995 \pm 0,000079$ | 0,50% | 0,19% |
| | | $0,250086 \pm 0,000065$ | 0,47% | 0,16% |

Face ao exposto acima sobre os parâmetros de desempenho apresentados e avaliados, verificou-se que a metodologia adotada no presente trabalho está adequada para o propósito de medir razões isotópicas de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ presentes em amostras ambientais por esfregaço em níveis de ultratraços pelas técnicas de ICP-MS e TIMS. Sendo assim, a metodologia também foi considerada validada para esse propósito.

5.5 Amostras de branco

As amostras de branco são amostras sem urânio adicionado intencionalmente, mas que contêm todos os reagentes empregados e são submetidas a todas as etapas do procedimento analítico [80].

As análises de branco desempenham um papel de grande importância em medições nas quais os analitos de interesse encontram-se presentes em níveis de ultratraços [56].

Em tais medições, os erros sistemáticos associados ao próprio processo de amostragem e preparação da amostra traz o risco de alterar a sua composição, o que pode afetar seriamente a exatidão das determinações em níveis de ultratraço. Dessa forma, a medição precisa estar ligada a uma verificação e um controle do branco analítico que deve refletir a contaminação de todas as fontes externas à amostra, visto que a medição de uma amostra inclui não somente as informações sobre os elementos de interesse originalmente contidos na amostra, mas também sobre os materiais de fundo usados durante todo o processo [26; 128].

Portanto, a reprodutibilidade das análises de branco do processo é crítica para garantir a confiabilidade do procedimento e dos resultados analíticos [128]. Para tanto, faz-se necessária a implementação de uma rotina de análises de amostras de branco para monitoramento contínuo de potenciais contaminações e impurezas.

O efeito da quantidade de fundo de urânio na determinação correta da medição foi devidamente estudado nesse trabalho. Para este fim, dois tipos de amostras de branco foram analisadas: branco de processo e branco de esfregaço.

5.5.1 Branco de processo

Uma vez que o urânio é onipresente em todo o ambiente, esse elemento pode estar presente até mesmo em utensílios de laboratório comumente usados e reagentes ultrapuros

[70]. Além disso, uma das principais fontes de contaminação das amostras é através de material particulado do próprio ambiente laboratorial [26].

O propósito da análise do branco de processo é o de determinar a quantidade de urânio que é inerente ao método de preparação e análise das amostras [70]. Em geral, os brancos de processo são bons indicadores do grau de limpeza de um ambiente experimental, instrumentação analítica, reagentes químicos e outros materiais de laboratório usados em uma análise, bem como de contaminação cruzada durante todo o procedimento analítico [24; 106].

A análise em massa de amostras ambientais é uma técnica muito útil para determinar as concentrações e razões isotópicas de urânio em níveis de ultratraços. No entanto, envolve procedimentos químicos tediosos que podem introduzir contaminantes inesperados contendo urânio. Portanto, é imperativo monitorar e avaliar as impurezas de urânio em brancos de processo para obtenção de resultados analíticos confiáveis [24].

Em função dos baixos níveis de urânio presentes em amostras ambientais por esfregação para fins de salvaguardas nucleares, a obtenção de brancos de processo suficientemente baixos é de fundamental relevância de modo a garantir a confiabilidade dos resultados obtidos. Esse esforço analítico depende, dentre outros fatores, dos cuidados do analista na execução da metodologia de preparação e análise das amostras, do nível de limpeza dos utensílios de laboratório empregados, além da manutenção de um ambiente laboratorial organizado e limpo [129].

Nesse trabalho, conforme relacionado no item 3.1, diversos cuidados foram tomados durante todas as fases do processamento e medições das amostras de modo a reduzir os riscos de contaminação. Tais cuidados contribuíram para a obtenção de soluções de branco de processo com valores de concentração de urânio que foram ponderados como baixos, considerando o fato de ter sido utilizado um ambiente laboratorial sem classificação de sala limpa.

Dentre os cuidados mencionados acima, a limpeza do cadinho de platina utilizando a técnica de fusão de piro sulfato de potássio foi empregada para garantir a remoção de impurezas contendo materiais refratários como sílica, silicatos, carbonetos, óxidos e sulfatos [130; 131].

Os resultados da quantidade de urânio obtida nas análises das amostras de branco de processo estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Resultados da quantidade de urânio obtida nas amostras de branco de processo

| Amostra | m_U (BP) (ng) | Incerteza expandida (k = 2) | Incerteza expandida relativa % |
|--------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| BP-1 | 0,1316 | $\pm 0,0062$ | 4,7% |
| BP-2 | 0,0988 | $\pm 0,0003$ | 0,3% |
| BP-3 | 0,1036 | $\pm 0,0006$ | 0,6% |
| Média | 0,1113 | $\pm 0,0205$ | 18,4% |

Como o elemento de interesse em amostras ambientais por esfregação está presente em níveis de ultratraços, a interferência que surge do branco não é desprezível e deve ser subtraída do valor medido das amostras [128]. Sendo assim, o valor médio das quantidades de urânio obtidos nas amostras de branco de processo de $(0,1113 \pm 0,0205)$ ng de urânio foi descontado das demais amostras medidas (branco de esfregação, amostras simuladas e amostras reais), conforme apresentado na Tabela 11.

As incertezas expandidas relativas estimadas para cada amostra são inferiores a 5%. No entanto, ao calcular o valor da incerteza expandida para a média dos resultados pela equação (29), o percentual subiu para 18% por considerar a variação dos resultados entre as amostras. Mesmo com esse aumento significativo da incerteza obtido para o valor médio, a incerteza expandida relativa é inferior à requisitada pela AIEA para medição do teor de urânio em amostras ambientais apresentada na Tabela 6 ($\leq 40\%$).

O resultado médio da quantidade de urânio obtido nas amostras de branco de processo analisadas no presente trabalho é cerca de 2 a 6 vezes superior quando comparado com os valores de brancos de processo reportados em trabalhos semelhantes, conforme pode ser visualizado na Tabela 29.

Tabela 29 - Valores de referência de quantidade de urânio em brancos de processo

| Referência | m_U (BP) (ng) |
|------------|-----------------------|
| [24] | $0,02725 \pm 0,00007$ |
| [70] | $0,057 \pm 0,088$ |
| [82] | $0,030 \pm 0,031$ |
| [106] | $0,01912 \pm 0,00012$ |

A diferença observada é facilmente justificada pelo fato dos trabalhos mencionados acima terem sido realizados em ambientes laboratoriais que possuem classificação de sala limpa, pois nenhuma medida alternativa adotada nesse trabalho pôde substituir esse grande diferencial. No entanto, o resultado obtido de $(0,1113 \pm 0,0205)$ ng foi considerado

satisfatório por não ser um valor que represente uma contaminação notável do local de trabalho.

As medidas de composição isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ não foram realizadas para as amostras de branco de processo em função da baixa quantidade de urânio presente nesse tipo de amostra.

5.5.2 Branco de esfregaço

A verificação da quantidade de urânio presente naturalmente no material do filtro de algodão no qual a amostra é coletada por esfregaço foi realizada através da análise das amostras de branco de esfregaço. Para este propósito, o filtro de algodão empregado na realização do esfregaço foi analisado em sua forma original sem a realização do esfregaço.

O esfregaço de algodão empregado no presente trabalho é o mesmo que o utilizado pelos inspetores da AIEA para coleta de amostras ambientais durante as inspeções de salvaguardas.

Os resultados da quantidade de urânio obtida nas análises das amostras de branco de esfregaço estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultados da quantidade de urânio obtida nas amostras de branco de esfregaço

| Amostra | $m_{\text{U}}(\text{BE})$ (ng) | Incerteza expandida ($k = 2$) | Incerteza expandida relativa % |
|--------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| BE-1 | 2,889 | $\pm 0,068$ | 2,4% |
| BE-2 | 2,782 | $\pm 0,040$ | 1,5% |
| BE-3 | 2,645 | $\pm 0,031$ | 1,2% |
| BE-4 | 2,787 | $\pm 0,072$ | 2,6% |
| BE-5 | 2,634 | $\pm 0,057$ | 2,2% |
| Média | 2,747 | $\pm 0,096$ | 3,5% |

Como os esfregaços são feitos de fibras naturais de algodão, eles contêm alguma quantidade de urânio natural que precisa ser contabilizada e deve ser subtraída do valor medido das amostras. Dessa forma, o valor médio da quantidade de urânio do esfregaço de $(2,747 \pm 0,096)$ ng de urânio foi descontado nas demais amostras medidas (amostras simuladas e amostras reais), assim como aplicado para o valor médio da quantidade de urânio obtido no branco de processo, conforme apresentado na Tabela 11.

As incertezas expandidas relativas estimadas das amostras são inferiores a 3%. A incerteza expandida do valor médio foi calculada pela equação (29), sendo a incerteza expandida relativa de aproximadamente 4%, um pouco superior ao das amostras por considerar a variação entre os resultados obtidos em cada amostra. No entanto, todas as incertezas expandidas relativas obtidas são muito inferiores ao exigido pela AIEA para medição do teor de urânio em amostras ambientais, conforme requisito apresentado na Tabela 6 ($\leq 40\%$).

Os valores obtidos de quantidade de urânio nos esfregaços virgens estão condizentes com valores de referência estabelecidos pela AIEA e valores relatados em trabalhos semelhantes, conforme pode ser visualizado na Tabela 31.

Tabela 31 - Valores de referência de quantidade de urânio em brancos de esfregaço

| Referência | m_U (BE) (ng) |
|------------|--------------------|
| [70] | $2,54 \pm 0,04$ ng |
| [81] | 1 a 5 ng |
| [111] | 2 a 5 ng |
| [122] | 0,1 a 5 ng |

Com relação à composição isotópica, foram realizadas medições simplificadas por ICP-MS apenas para comprovação de que seria observada a composição isotópica do urânio natural, o que explica a informação apresentada na Tabela 15 de que tais análises não foram realizadas para esse tipo de amostra. O termo simplificado foi aqui adotado pelos seguintes motivos: não foi adotada a metodologia SSB para realização das leituras; os valores da razão de $n(U-235)/n(U-238)$ não foram corrigidos pelo efeito de discriminação de massas; e as medições não foram realizadas para todas as amostras de branco de esfregaço. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultados obtidos das razões isotópicas de $n(U-235)/n(U-238)$ para os brancos de esfregaço

| Amostra | $n(U-235)/n(U-238)$ medido | Incerteza expandida ($k = 2$) | Incerteza expandida relativa % |
|--------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| BE-1 | 0,007961 | $\pm 0,000125$ | 1,6% |
| BE-2 | 0,007847 | $\pm 0,000139$ | 1,8% |
| BE-3 | 0,007715 | $\pm 0,000023$ | 0,3% |
| Média | 0,007841 | $\pm 0,000142$ | 1,8% |

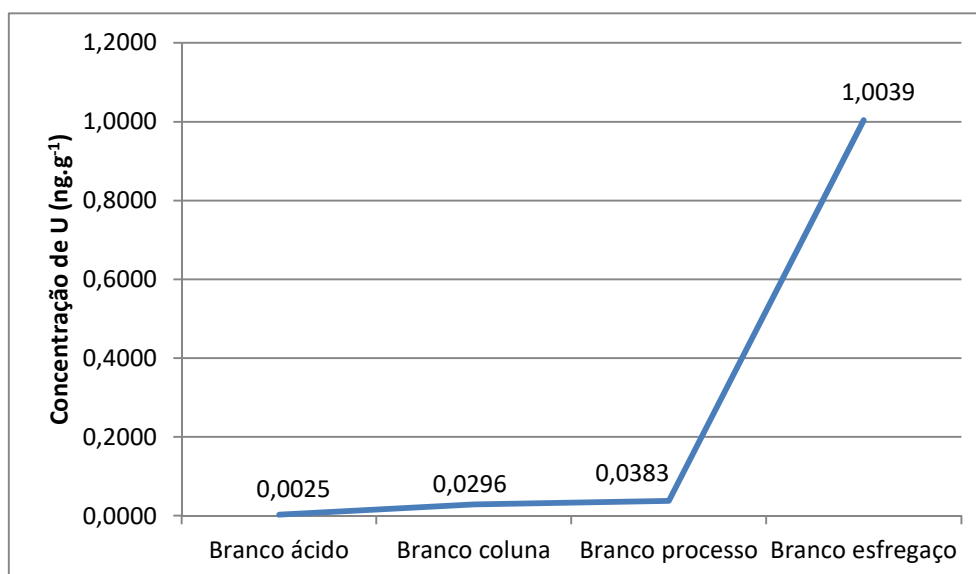
Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), a razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ encontrada na natureza é de $(0,007257 \pm 0,000006)$ [132]. O valor obtido no presente trabalho está próximo desse valor de referência e a diferença pode ser justificada pela combinação dos seguintes fatos, dentre outros que possam ter contribuído: os experimentos não foram realizados em ambiente laboratorial com classificação de sala limpa; as medições não foram realizadas seguindo a metodologia SSB e não foram corrigidas pelo fator de discriminação de massas; e a existência de certa variação na composição isotópica do urânio natural entre as diversas localidades pelo mundo.

5.5.3 Branco de ácido da matriz e branco da coluna de separação / purificação

Apenas como caráter informativo, as seguintes medições da concentração de urânio realizadas no Lote 3 de análise foram disponibilizadas no gráfico da Figura 44:

- amostra de branco da solução ácida HNO_3 2% Suprapur que foi usada como matriz para as análises de espectrometria de massa;
- amostra de branco de coluna preparada através da execução do procedimento de separação / purificação em coluna *UTEVA*[®] sem a inclusão de uma amostra propriamente dita;
- amostra de branco de processo (amostra BP-3); e
- amostra de branco de esfregaço (amostra BE-4).

Figura 44 - Ascendência da quantidade de urânio em amostras de branco



Os valores apresentados no gráfico da Figura 44 foram resultados obtidos diretamente das leituras de concentração das amostras no ICP-MS, ou seja, não foi realizado nenhum tipo de tratamento. Tais resultados mostram uma ascendência da concentração de urânio em cada tipo de amostra de branco coerente com o que era esperado.

5.6 Amostras simuladas

Nas amostras simuladas, uma quantidade conhecida de urânio foi adicionada intencionalmente ao esfregaço através de sua dopagem com o MRC NBL U010 que possui uma razão isotópica de urânio certificada. No presente trabalho, cada amostra simulada foi dopada com uma solução contendo aproximadamente 30 ng do MRC NBL U010. Essa quantidade de dopagem do padrão foi definida por ser uma quantidade que está dentro dos limites de trabalho do método aplicado e próxima de valores adotados em trabalhos similares [82; 106].

Ao analisar uma amostra simulada, as duas grandezas medidas na realização desse trabalho, teor e composição isotópica de urânio, puderam ser avaliadas de modo a verificar a adequabilidade da metodologia adotada em medir tais grandezas nos níveis requisitados para análise de amostras ambientais por esfregaço.

A comparação entre o valor medido do teor de urânio com o valor intencionalmente adicionado e conhecido permitiu a verificação da adequabilidade da metodologia em medir concentrações de urânio em amostras ambientais por esfregaço. Ademais, por se tratar de uma metodologia de preparação de amostra na qual o elemento de interesse (urânio) deve ser extraído, o parâmetro de desempenho recuperação do analito foi analisado a fim de verificar a performance da metodologia de preparação da amostra.

Os valores das quantidades de urânio medidas no instrumento foram calculados através das equações (6) e (10) e estão apresentados na Tabela 24 juntamente com os valores das quantidades de urânio inseridas artificialmente no esfregaço (esperado) obtidos através da equação (22) e os fatores de recuperação do analito (%Rec) obtidos através da equação (21).

Com exceção da amostra AS-1, os resultados do erro relativo proveniente da comparação entre o teor de urânio medido no instrumento e o teor de urânio esperado foram inferiores a 5% demonstrando a adequabilidade da metodologia empregada. No caso da amostra AS-1, foi observada uma impregnação no fundo do tubo após a segunda evaporação com uma consequente dissolução incompleta na matriz de HNO₃ 2% Suprapur, o que

justifica o valor apresentado do erro relativo de 26,5%, muito superior ao das demais amostras simuladas.

O trabalho de Lim *et. al.* também envolveu a análise de amostras simuladas e foram obtidas exatidões na medição do teor de urânio de 4,2%, 4,4% e 8,8% para as três amostras preparadas, sendo esses valores próximos dos obtidos nesse trabalho, o que corrobora ainda mais para a afirmação de adequabilidade da metodologia aplicada [106].

Com relação à composição isotópica, a comparação entre os valores medidos no instrumento corrigidos pelos fatores de discriminação de massas com o valor certificado da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ foram apresentados na Tabela 25 e demonstraram exatidões da ordem de 2% para as medições realizadas. No entanto, conforme pode ser visualizado na Tabela 26, ao descontar a influência do sinal proveniente do urânio naturalmente presente na fibra de algodão constituinte do esfregaço, os valores de exatidão abaixaram para menos de 1%, demonstrando que por se tratar de amostras com baixos teores de urânio, esse sinal contribui de maneira considerável na medição da composição isotópica da amostra, conforme relatado por Metzger *et. al.* [70].

Os resultados de exatidão apresentados para as medições de composição isotópica demonstraram adequabilidade da metodologia executada para medição de tal grandeza.

As incertezas expandidas relativas obtidas para os teores de urânio medidos nas amostras simuladas foram da ordem de 2% e estão apresentadas na Tabela 33. As incertezas expandidas relativas obtidas para as razões isotópicas de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ foram cerca de 0,3% e estão apresentadas na Tabela 34. Em ambos os casos, os requisitos de qualidade recomendados pela AIEA foram atingidos, pois exige uma incerteza expandida relativa $\leq 40\%$ para medidas do teor total de urânio e $\leq 2\%$ para medidas da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$, conforme pode ser visualizado na Tabela 6.

Tabela 33 - Incertezas expandidas relativas obtidas nas medições do teor de urânio nas amostras simuladas

| Amostra | $m_{\text{U}}(\text{AS})$ (ng) | Incerteza expandida (k = 2) | Incerteza expandida relativa % |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| AS-1 | 18,69 | $\pm 0,23$ | 1,2% |
| AS-2 | 27,34 | $\pm 0,44$ | 1,6% |
| AS-3 | 27,17 | $\pm 0,34$ | 1,3% |
| AS-4 | 29,40 | $\pm 0,71$ | 2,4% |

Tabela 34 - Incertezas expandidas relativas obtidas nas medições da razão isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ nas amostras simuladas

| Amostra | $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ medido corrigido | Incerteza expandida ($k = 2$) | Incerteza expandida relativa % |
|---------|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| AS-1 | 0,009869 | $\pm 0,000035$ | 0,35% |
| AS-2 | 0,009906 | $\pm 0,000034$ | 0,34% |
| AS-3 | 0,009886 | $\pm 0,000032$ | 0,32% |
| AS-4 | 0,009898 | $\pm 0,000030$ | 0,30% |

A concordância dos resultados analíticos das amostras simuladas entre os valores medidos e o valor esperado de concentração / certificado de razão isotópica comprovou a confiabilidade do procedimento analítico aqui utilizado.

Face aos resultados satisfatórios obtidos para as amostras simuladas foi então possível verificar a aplicabilidade da metodologia adotada em amostras reais contendo quantidades e composições isotópicas desconhecidas de urânio.

5.7 Amostras reais

A realização do esfregão na instalação recolhe não apenas partículas do elemento de interesse, mas também outros tipos de particulados [18]. É por esse motivo que pode ser necessário o emprego de outros tipos de ácido para a completa dissolução da amostra. No entanto, no presente trabalho observou-se uma dissolução completa das amostras reais preparadas através do uso dos ácidos HNO_3 e HF .

É importante ressaltar que a deposição de particulados nas superfícies no interior da instalação e a conseqüente coleta por esfregão é um processo dinâmico no qual a amostragem realizada representa os vestígios em um determinado espaço e tempo [3]. Sendo assim, amostras coletadas no mesmo local não necessariamente apresentarão o mesmo padrão de resultados.

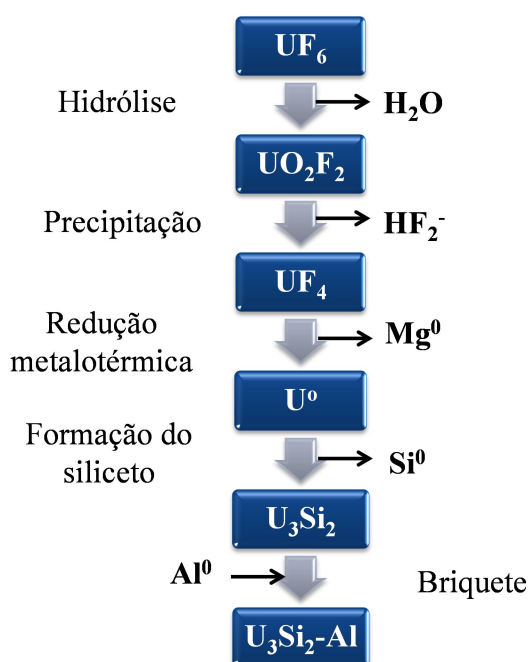
Outro fato digno de nota é o de que a análise em massa de amostras ambientais é apenas moderadamente informativa, porque os resultados de composição isotópica obtidos representam a média de todos os urânios presentes na amostra [10].

As amostras reais analisadas nesse estudo foram coletadas no interior das instalações do Centro do Combustível Nuclear (CECON) no IPEN/CNEN-SP.

O CECON é responsável pela produção do combustível nuclear do tipo placa à base de dispersão de siliceto de urânio em alumínio (U_3Si_2-Al) com um enriquecimento em massa no isótopo U-235 de $(19,75 \pm 0,20)\%$. Esse combustível é empregado para a operação de reatores de pesquisas nacional, tais como o Reator IEA-R1 e o Reator IPEN/MB-01, ambos localizados no IPEN/CNEN-SP, além do Reator Argonauta localizado no IEN/CNEN-RJ [133].

As etapas de produção da liga de U_3Si_2-Al efetuadas pelo CECON estão descritas no fluxograma da Figura 45.

Figura 45 - Fluxograma das etapas efetuadas pelo CECON para produção do combustível nuclear de U_3Si_2-Al



Fonte: adaptado de [2-3]

Para a coleta das amostras reais, o mesmo filtro de algodão foi utilizado para realização do esfregão em diversas superfícies numa determinada localidade no interior da instalação, dentre elas: bancadas, flanges de equipamentos, conexões e vasos. A descrição dos pontos de coleta está detalhada abaixo:

AR-1: Setor de Reconversão do UF_6 , local onde é feita a reconversão do UF_6 a UF_4 , composto intermediário necessário para fabricação da liga U_3Si_2-Al .

AR-2: Área de Processamento Mecânico Metalúrgico, local onde se processa a liga de U_3Si_2 como pó e na forma compactada para produção de briquetes de U_3Si_2-Al .

Os resultados da quantidade de urânio obtidos nas amostras coletadas estão apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 - Resultados da quantidade de urânio obtida nas amostras reais

| Amostra | $m_{U(AR)}$ (μg) | Incerteza expandida ($k = 2$) | Incerteza expandida relativa % |
|---------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| AR-1 | 3,50 | $\pm 0,10$ | 2,9% |
| AR-2 | 134,29 | $\pm 4,58$ | 3,4% |

Os valores de 3,50 μg para a amostra AR-1 e 0,13 mg para a amostra AR-2 estão dentro do intervalo esperado em amostras típicas coletadas em instalações nucleares que é de 1 ng a 10 mg de urânio [70]. A grande diferença da quantidade de urânio encontrada nas duas amostras é justificada pelo tipo de operação realizada em cada local de coleta. A amostra AR-1 foi coletada no setor onde é feita a reconversão do UF_6 a UF_4 , sendo o material processado em via úmida, o que minimiza a dispersão das partículas. Já a amostra AR-2 foi coletada na área onde se processa a liga de U_3Si_2 na forma de pó, e por isso, as partículas se dispersam muito mais.

Ademais, os valores mais elevados da quantidade de urânio obtidos (da ordem de μg e mg) é justificado pelo fato de ter sido adotada a metodologia de coleta de amostra composta, na qual o mesmo filtro de algodão foi utilizado para realização do esfregaço em diversas superfícies localizadas numa mesma área de coleta.

As incertezas expandidas relativas foram de cerca de 3% e, portanto, atendem ao exigido pela AIEA para medição do teor de urânio em amostras ambientais, conforme requisito apresentado na Tabela 6 ($\leq 40\%$). Além disso, a incerteza expandida relativa é da mesma ordem de grandeza do que o obtido em amostras reais coletadas e analisadas no trabalho de Széles *et. al.* [83].

Com relação à composição isotópica, os resultados medidos da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ corrigidos pelos fatores de discriminação de massas apresentados nas Tabelas 19 e 20, bem como a conversão para a fração mássica com relação ao isótopo U-235 realizada através das equações (13) e (14), estão apresentados nas Tabelas 36 e 37 para as medições realizadas por ICP-MS e TIMS respectivamente.

Tabela 36 - Resultados da composição isotópica das amostras reais obtidos pela técnica de ICP-MS

| ICP-MS | | | | |
|---------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Amostra | n(U-235)/n(U-238) medido corrigido | Incerteza expandida (k = 2) | Incerteza expandida relativa % | Fração mássica (isótopo U-235) |
| AR-1 | 0,177484 | ± 0,000769 | 0,4% | 14,91% |
| AR-2 | 0,176783 | ± 0,000745 | 0,4% | 14,86% |

Tabela 37 - Resultados da composição isotópica das amostras reais obtidos pela técnica de TIMS

| TIMS | | | | |
|---------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Amostra | n(U-235)/n(U-238) medido corrigido | Incerteza expandida (k = 2) | Incerteza expandida relativa % | Fração mássica (isótopo U-235) |
| AR-1 | 0,176508 | ± 0,000035 | 0,02% | 14,84% |
| AR-2 | 0,177757 | ± 0,000052 | 0,03% | 14,93% |

Os dados obtidos de incerteza expandida relativa apresentados nas Tabelas 36 e 37 estão coerentes com resultados obtidos no trabalho de Oliveira Jr. *et. al.* que avaliaram as incertezas associadas à medição da razão isotópica em amostras de urânio por diferentes técnicas de espectrometria de massas, onde obtiveram os resultados de incerteza expandida relativa de 1,0 a 1,5% para a técnica de ICP-MS e de 0,03 a 0,04% para a técnica de TIMS [134]. Ademais, destaca-se que os resultados obtidos de incerteza expandida atendem ao requisito estabelecido pela AIEA para medições da razão de n(U-235)/n(U-238) em amostras ambientais que exige um valor de incerteza expandida relativa inferior a 2% (Tabela 6).

Com relação aos resultados de composição isotópica apresentados nas Tabelas 36 e 37, foi verificada uma grande semelhança, em ambas as técnicas de espectrometria de massas empregadas, entre os valores obtidos da razão de n(U-235)/n(U-238) nos dois locais onde as amostras foram coletadas. Tal semelhança demonstra coerência nos resultados obtidos visto que o material processado na Área de Processamento Mecânico Metalúrgico (amostra AR-2) é proveniente do Setor de Reconversão do UF₆ (amostra AR-1).

A diferença entre os valores obtidos nas amostras coletadas de fração mássica em relação ao isótopo fissil U-235 com o valor declarado pela instalação que é de (19,75 ± 0,20)% é justificada pelo fato da análise em massa apresentar um resultado que representa uma média de todos os urânios coletados na amostra.

Os resultados obtidos de composição isotópica nas análises das amostras reais demonstraram concordância com as atividades realizadas e declaradas pela instalação, pois o que não poderia ocorrer do ponto de vista de salvaguardas é ter sido verificada uma fração mássica em relação ao isótopo fissil U-235 maior do que a declarada pela instalação.

Outra observação verificada foi a semelhança dos resultados obtidos entre as duas técnicas de espectrometria empregadas, corroborando para a confiabilidade da metodologia empregada e demonstrando que a metodologia de preparação das amostras adotada não é dependente de um único instrumento de medição.

Dessa forma, os resultados obtidos da quantidade de urânio e da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ nas amostras reais comprovaram a aplicabilidade prática da metodologia adotada no presente trabalho.

6. CONCLUSÃO

Através da realização desse trabalho foi possível realizar a análise em massa de amostras ambientais por esfregaço, determinando teores totais de urânio por ICP-MS e razões de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ por ICP-MS e TIMS.

As análises das amostras de branco de processo possibilitaram a verificação da quantidade de urânio que é intrinsecamente inserida no processo durante a realização da metodologia de preparação e análise das amostras. O resultado obtido de $(0,1113 \pm 0,0205)$ ng de urânio demonstrou que as medidas adotadas para reduzir os riscos de contaminação durante todas as fases de manipulação das amostras contribuíram para não ter sido observada uma contaminação notável no local de trabalho. No entanto, verificou-se que os resultados obtidos para esse tipo de amostra não são comparáveis com resultados de brancos de processo obtidos em trabalhos similares realizados em ambientes laboratoriais com classificação de sala limpa.

Como os esfregaços são feitos de fibras naturais de algodão, a verificação da quantidade e da razão isotópica de urânio presente naturalmente no material do filtro de algodão no qual as amostras são coletadas por esfregaço foi realizada através da análise das amostras de branco de esfregaço. A quantidade de urânio observada foi de $(2,747 \pm 0,096)$ ng de urânio e está compatível com referências encontradas na literatura nas quais estabelecem ser esperado encontrar uma quantidade de 0,1 a 5 ng de urânio [70; 81; 111; 122]. A razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ obtida através das medições simplificadas de composição isotópica foi de $(0,007841 \pm 0,000142)$ e demonstrou proximidade com a razão desses isótopos encontrada na natureza que corresponde a $(0,007257 \pm 0,000006)$ [132].

A análise das amostras simuladas, nas quais foram artificialmente inseridas quantidades conhecidas do MRC NBL U010, que possui uma razão isotópica de urânio certificada, permitiu a comprovação da adequabilidade da metodologia empregada através da comparação entre os valores medidos no instrumento com os valores esperados de concentração e certificados de razão isotópica. Com relação ao teor de urânio, o desvio observado entre o medido e o esperado foi da ordem de 4%. Com relação à composição isotópica de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$, o desvio observado foi inferior a 1% após descontar os sinais de intensidade de urânio provenientes das amostras de branco de esfregaço.

A confiabilidade da metodologia empregada verificada através dos resultados analíticos satisfatórios obtidos nas amostras de branco de processo, branco de esfregaço e

amostras simuladas permitiu a aplicação prática da metodologia através da análise de amostras reais contendo quantidades e composições isotópicas desconhecidas de urânio. As amostras reais foram coletadas no Centro do Combustível Nuclear pertencente ao IPEN/CNEN-SP e apresentaram resultados de teores de urânio dentro do intervalo esperado em amostras típicas coletadas em instalações nucleares pela AIEA que é de 1 ng a 10 mg de urânio. Com relação aos resultados de composição isotópica, os valores obtidos estão consistentes com as declarações da instalação que processa o material nuclear com um enriquecimento em massa de $(19,75 \pm 0,20)\%$ no isótopo U-235.

A pequena diferença entre os resultados obtidos da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ na análise das amostras reais pelas técnicas de ICP-MS e TIMS corroborou ainda mais para a confiabilidade da metodologia empregada.

As informações de teores totais de urânio e das razões de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ presentes em amostras ambientais por esfregaço obtidas no presente trabalho são relevantes para fins de salvaguardas nucleares. No entanto, trata-se de informações moderadamente informativas, porque os resultados da composição isotópica representam a média de todos os átomos de urânios presentes na amostra. Sendo assim, para uma análise mais completa do material coletado na amostra, a análise de partículas por espectrometria de massas ou o emprego de outras técnicas relacionadas na Tabela 2 são recomendadas.

Por fim, é importante destacar que os resultados obtidos no presente trabalho atenderam aos requisitos de qualidade recomendados pela AIEA para os laboratórios integrantes da sua rede analítica que, conforme pode ser visualizado na Tabela 6, exige uma incerteza expandida relativa $\leq 40\%$ para medidas do teor total de urânio e $\leq 2\%$ para medidas da razão de $n(\text{U-235})/n(\text{U-238})$ [122].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *História da energia nuclear*: apostila educativa. Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://www.gov.br/cnen/pt-br/acesso-rapido/centro-de-informacoes-nucleares/material-didatico>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [2] MARIN, R. C. *Desenvolvimento de metodologias utilizadas nas áreas de salvaguardas e forense nuclear baseadas na técnica LA-HR-ICP-MS*. 2013. 143 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [3] PESTANA, R. C. B. *Identificação de assinaturas de urânio em amostras de esfregação (swipe samples) para verificação de atividades nucleares para fins de salvaguardas nucleares*. 2013. 129 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [4] AVENHAUS, R.; KYRIAKOPOULOS, N.; RICHARD, M.; STEIN, G. *Verifying treaty compliance: limiting weapons of mass destruction and monitoring Kyoto protocol provisions*. Berlin: Springer, 2006.
- [5] Fischer, D. *History of the international atomic energy agency: the first forty years*. Vienna: IAEA, Sept. 1997.
- [6] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Delivering effective nuclear verification for world peace*. Vienna, June 2016. 16-17011.
- [7] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The evolution of IAEA safeguards*. Vienna, 1998. International nuclear verification series n. 2.
- [8] FERGUSON, C. D. Strengthening nuclear safeguards. *Issues in Science and Technology*, v. 24, n. 3, 2008.
- [9] JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY. *Handbook of international nuclear safeguards*. Tokai-mura, Ibaraki, Japan, Oct. 2016.
- [10] DONOHUE, D. L. Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 271-273, p. 11-18, 1998.
- [11] DONOHUE, D. L. *Key tools for nuclear inspections advances in environmental sampling strengthen safeguards*. Vienna: IAEA, 2002. IAEA Bulletin, 44/2/2002.
- [12] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Safeguards techniques and equipment*. Vienna, 2011. International nuclear verification series n. 1 Rev. 2.
- [13] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *International safeguards in the design of enrichment plants*. Vienna, 2019. Nuclear energy series n. NF-T-4.10.
- [14] DIXIT, A. *Swipe check: collecting and analysing environmental samples*. Vienna: IAEA, June 2016. IAEA Bulletin, June 2016.
- [15] ZEISLER, R.; DONOHUE, D. L. Application of radioanalytical techniques to nuclear safeguards and the measurement of environmental radioactivity: nuclear analytical chemistry

for the IAEA action team in Iraq. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 194, n. 2, p. 229-235, 1995.

[16] KUHN, E.; FISCHER, D.; RYJINSKI, M. *Environmental sampling for IAEA safeguards: a five year review*. Vienna: IAEA, 2001. IAEA-SM-367/10/01.

[17] FISCHER, D.; RYJINSKI, M.; FUHR, W.; HIGGY, R.; NIKKINEN, M.; VILECE, K. *Environmental sampling for detecting undeclared nuclear material/activities*. In: INMM/ESARDA Workshop, Oct. 30 - Nov. 2, 2005, Santa Fe, NM: USA.

[18] KRAIEM, M.; RICHTER, S.; KÜHN, H.; STEFANIAK, E. A.; KERCKHOVE, G.; TRUYENS, J.; AREGBE, Y. Investigation of uranium isotopic signatures in real-life particles from a nuclear facility by thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 83, p. 3011-3016, 2011.

[19] RENTETZI, M. Determining nuclear fingerprints: glove boxes, radiation protection, and the International Atomic Energy Agency. *Endeavour*, v. 41, n. 2, p. 39-50, 2017.

[20] AXELSSON, A.; FISCHER, D. M.; PEÑKIN, M. V. Use of data from environmental sampling for IAEA safeguards. Case study: uranium with near-natural ^{235}U abundance. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 28, p. 725-729, 2009.

[21] GUIDICINI, O. M.; HEMBREE JUNIOR, D. M.; CARTER, J. A.; OLSEN, K.; HAYES, S.; WHITAKER, M. *Development of low-level environmental sampling capabilities for uranium at brazilian and argentine laboratories by ABACC*.

[22] OLIVEIRA JUNIOR, O. P. *Preparação, caracterização e certificação de materiais de referência isotópicos de urânio*. 2006. 235 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

[23] HILL, S. J. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. 2nd ed. Plymouth: University of Plymouth, Blackwell Publishing, 2007.

[24] LIM, S. H.; HAN, S.-H.; PARK, J.-H.; PARK, R.; LEE, C.-G.; SONG, K. Systematic evaluation of uranium impurities in process blanks for ultra-trace analysis on environmental safeguards samples using MC-ICP-MS and isotope dilution mass spectrometry. *Asian Journal of Chemistry*, v. 26, n. 13, p. 4070-4072, 2014.

[25] SOUZA, A. L. de; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F. An overview of spectrometric techniques and sample preparation for the determination of impurities in uranium nuclear fuel grade. *Microchemical Journal*, 2012.

[26] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Clean laboratories and clean rooms for analysis of radionuclides and trace elements*. Vienna, Jan. 2003. IAEA-TECDOC-1339.

[27] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Aplicações da energia nuclear: apostila educativa*. Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://www.gov.br/cnen/pt-br/acesso-rapido/centro-de-informacoes-nucleares/material-didatico>> Acesso em 24 nov. 2022.

- [28] HÅKANSSON, A.; JONTER, T. *An introduction to nuclear non-proliferation and safeguards*. Stockholm, Sweden: Swedish Nuclear Power Inspectorate, June 2007. SKI Report 2007:44.
- [29] NASCIMENTO, M. O. do. *A aplicação do artigo quarto do tratado de não-proliferação nuclear*. 2009. Dissertação (Mestrado em Relações Internacionais) Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. Cap. 3. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/26844/26844_4.PDF> Acesso em 24 nov. 2022.
- [30] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Site. *Infographics: nuclear energy compared*. 30 dec. 2021. Disponível em: <<https://www.iaea.org/newscenter/news/infographics-nuclear-energy-compared>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [31] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Energy, electricity and nuclear power estimates for the period up to 2050*. Vienna, 2022. Reference data series n. 1. Disponível em < https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/RDS-1-42_web.pdf> Acesso em 26 dez. 2022.
- [32] JONTER, T. Nuclear non-proliferation: a brief historical background. In: JANSSENS-MAENHOUT, G. *Nuclear safeguards and non-proliferation: syllabus of the ESARDA Course*. Ispra, Italy: Joint Research Centre, Nuclear Safeguards Unit, Dec. 2008. p. 9-28.
- [33] TIME Magazine. Site. Disponível em: <<http://content.time.com/time/covers/0,16641,19850729,00.html>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [34] WALKER, J. S.; WELLOCK, T. R. *A short history of nuclear regulation: 1946 - 2009*. United States Nuclear Regulatory Commission, Oct. 2010. NUREG/BR-0175 Rev. 2.
- [35] PORTOGHESE, C. C. P. *Modelagem matemática do comportamento estático e dinâmico dos parâmetros operacionais de cascatas de separação isotópica por ultracentrifugação*. 2002. 229 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [36] MIGLIAVACCA, S. C. P. *Processos de separação isotópica do urânio*. Apostila da disciplina TNM5777 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017.
- [37] OLIVEIRA JUNIOR, O. P.; SARKIS, J. E. S. Isotope measurements in uranium using a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICPMS). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 253, n. 3, p. 345-350, 2002.
- [38] BUCHHOLZ, B. A.; BROWN, T. A.; HAMILTON, T. F.; HUTCHEON, I. D.; MARCHETTI, A. A.; MARTINELLI, R. E.; RAMON, E. C.; TUMEY, S. J.; WILLIAMS, R. W. Investigating uranium isotopic distributions in environmental samples using AMS and MC-ICPMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 259, p. 733-738, 2007.
- [39] MIGLIAVACCA, E. *Modelagem do desempenho separativo de ultracentrífugas por regressão multivariada com matriz de covariância*. 2004. 119 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- [40] SEVINI, F. *Export control requirements for uranium enrichment*. In: WORKSHOP ON SEPARATION PHENOMENA IN LIQUIDS AND GASES, 14th, June 4-9, 2017, Stresa, Italy. p. 194-205.
- [41] INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. Site. Disponível em: <<https://www.inb.gov.br/Contato/Perguntas-Frequentes>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [42] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Site. Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/conversion-enrichment-and-fabrication/uranium-enrichment.aspx>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [43] NON-PROLIFERATION TREATY. *2015 Review conference of the parties to the treaty on the non-proliferation of nuclear weapons*. 27 Apr. - 22 May, 2015, New York, NY. NPT/CONF.2015/13.
- [44] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The IAEA safeguards analytical laboratories*. Vienna, Oct. 2012. 12-4278 Fact Sheets.
- [45] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Site. Disponível em: <<https://www.iaea.org/topics>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [46] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Serving nuclear non-proliferation*. Vienna, Jun. 2015.
- [47] HARRY, R. J. S. *IAEA safeguards and detection of undeclared nuclear activities*. NETHERLANDS ENERGY RESEARCH FOUNDATION, Mar. 1996. ECN-C--96-018.
- [48] CARLSON, J. *Defining the safeguards mission*. In: ADDRESSING VERIFICATION CHALLENGES - PROCEEDINGS OF AN INTERNATIONAL SAFEGUARDS SYMPOSIUM, Oct. 16-20, 2006, Vienna. p. 85-95.
- [49] ELBARADEI, M. *Nuclear non-proliferation: revisiting the basics*. Vienna: IAEA, 2002. IAEA BULLETIN, 44/2/2002.
- [50] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Treaty on the non-proliferation of nuclear weapons*. 22 Apr. 1970. INFCIRC/140.
- [51] OFFICE FOR NUCLEAR REGULATION. Site. Disponível em: <<https://www.onr.org.uk/safeguards/iaea-safeguards.htm>> Acesso em 06 dez. 2022.
- [52] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Site. Disponível em: <<https://www.iaea.org/topics/safeguards-agreements>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [53] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Site. Disponível em: <<https://www.iaea.org/topics/additional-protocol>> Acesso em 26 dez. 2022.
- [54] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Site. Disponível em: <<https://www.iaea.org/topics/additional-protocol/strengthening-measures>> Acesso em 24 nov. 2022.

[55] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The additional protocol*. 21-00496E. Disponível em: <<https://www.iaea.org/sites/default/files/sg-ap.pdf>> Acesso em 24 nov. 2022.

[56] BUCHMANN, J. H. *O uso da monitoração ambiental como técnica de identificação de atividades de enriquecimento isotópico*. 2000. 238 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

[57] VINHAS, L.A.; PALHARES, L. C.; DIAS, F. C.; KHLEBNIKOV, N. *Introducing the brazilian programme of technical support to the International Atomic Energy Agency: Department of Safeguards*. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 27 Sept. - 2 Oct, 2009, Rio de Janeiro.

[58] COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Site. Disponível em: <<http://antigo.cnen.gov.br/quem-somos>> Acesso em 24 nov. 2022.

[59] WHITING, N.; WARTHAN, K.; OKUBO, T.; NICOLAS, R.; PALHARES, L. *IAEA/ABACC procedures for the joint auditing of accounting records*. In: SYMPOSIUM ON SAFEGUARDS AND NUCLEAR MATERIAL MANAGEMENT, ESARDA 27th Annual Meeting, 10-12 May, 2005, London, p. 186-190.

[60] BOSTICKA, D.; GIAQUINTOA, J.; HEXELA, C.; GAUTIERB, E.; DEVIDAB, C.; ROSAC, S.; GRINMAND, A. *Cooperation between the United States and Argentina on uranium and plutonium mass spectrometry measurement protocols and methods*. [2012?]

[61] AGÊNCIA BRASILEIRO-ARGENTINA DE CONTABILIDADE E CONTROLE DE MATERIAIS NUCLEARES. Site. Disponível em: <<https://www.abacc.org.br/a-abacc/sobre-a-abacc/>> Acesso em 24 nov. 2022.

[62] BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. *Constituição da república federativa do Brasil*. 1988, Art. 21.

[63] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Site. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mp-cria-autoridade-nacional-de-seguranca-nuclear-ansn>> Acesso em 24 nov. 2022.

[64] COOLEY, J. *Environmental sampling*. In: TECHNICAL WORKSHOP ON SAFEGUARDS, VERIFICATION TECHNOLOGIES, AND OTHER RELATED EXPERIENCE. XA9952554.

[65] ADDLEMAN, R. S.; CHOUYYOK, W.; NAES, B. E.; WILLINGHAM, D.; MCNAMARA, B. K.; SPIGNER, A. C.; OLSEN, K. B. *Materials and methods for streamlined laboratory analysis of environmental samples*. PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY, Richland, WA, Nov. 2016. FY 2016 Report.

[66] COOLEY, J.; KUHN, E.; DONOHUE, D. *The IAEA environmental sampling programme*. Vienna: IAEA. p. 282-283. IAEA-SM-351/182.

[67] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Model protocol additional to the agreement(s) between state(s) and the International Atomic Energy Agency for the application of safeguards*. Dec. 1998. INFCIRC/540 Corr.

- [68] EPPICH, G. R.; MÁCSIK, Z.; KATONA, R.; KONEGGER-KAPPEL, S.; STADELMANN, G.; KÖPF, A.; VARGA, B.; BOULYGA, S. Plutonium assay and isotopic composition measurements in nuclear safeguards samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 34, p. 1154-1165, 2019.
- [69] MAGARA, M.; HANZAWA, Y.; ESAKA, F.; MIYAMOTO, Y.; YASUDA, K.; WATANABE, K.; USUDA, S.; NISHIMURA, H.; ADACHI, T. Development of analytical techniques for ultra trace amounts of nuclear materials in environmental samples using ICP-MS for safeguards. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 53, p.87-90, 2000.
- [70] METZGER, S. C.; TICKNOR, B. W.; ROGERS, K. T.; BOSTICK, D. A.; MCBAY, E. H.; HEXEL, C. R. Automated separation of uranium and plutonium from environmental swipe samples for multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 90, p. 9441-9448, 2018.
- [71] BUCHMANN, J. H.; SARKIS, J. E. S.; KAKAZU, M. H.; RODRIGUES, C. Environmental monitoring as an important tool for safeguards of nuclear material and nuclear forensics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 270, n. 2, p. 291-298, 2006.
- [72] SARKIS, J. E. S. Espectrometria de massas. In: BRANCO, R. P. O. et. al. *Química Forense sob olhares eletrônicos*. Campinas, SP: Millennium Editora, p. 43-72, Cap. 2, 2006.
- [73] BECKER, J. S. *Inorganic mass spectrometry: principles and applications*. Germany: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [74] VEGA BUSTILLOS, O. Os isótopos e a espectrometria de massas. *Revista Analytica*, Ed. 100, Abr/Mai 2019. Disponível em: <<https://revistaanalytica.com.br/analytica-100/>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [75] BURINSKY, D. J. Mass spectrometry. In: AHUJA, S.; JESPERSEN, N. *Comprehensive analytical chemistry*, v. 47, p. 319-396, Chapter 11, 2006.
- [76] VEGA BUSTILLOS, O. Analisadores de íons por quadrupolo na espectrometria de massas. *Revista Analytica*, Ed. 102, Ago/Set 2019. Disponível em: <<https://revistaanalytica.com.br/analytica-102/>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [77] SANTOIEMMA, G. Recent methodologies for studying the soil organic matter. *Applied Soil Ecology*, v. 123, p. 546-550, 2018.
- [78] VEGA BUSTILLOS, O. O sistema de vácuo na espectrometria de massas. *Revista Analytica*, Ed. 104, Dez/Jan 2020. Disponível em: <<https://revistaanalytica.com.br/analytica-104/>> Acesso em 24 nov. 2022.
- [79] PRICHARD, E.; BARWICK, V. *Quality assurance in analytical chemistry*. Teddington, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [80] TICKNOR, B. W.; BOTTORFF, S. C.; HEXEL, C. R.; TEVEPAUGH, K. N.; BOSTICK, D. A. *Automated clean chemistry for bulk analysis of environmental swipe samples*. OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge, TN, Oct. 2016. ORNL/TM-2016/662.

- [81] BOULYGA, S. F.; KOEPF, A.; KONEGGER-KAPPEL, S.; MACSIK, Z.; STADELMANN, G. Uranium isotope analysis by MC-ICP-MS in sub-ng sized samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 31, p. 2272-2284, 2016.
- [82] METZGER, S. C.; ROGERS, K. T.; BOSTICK, D. A.; MCBAY, E. H.; TICKNOR, B. W.; MANARD, T. B.; HEXEL, C. R. Optimization of uranium and plutonium separations using TEVA and UTEVA cartridges for MC-ICP-MS analysis of environmental swipe samples. *Talanta*, v. 198 p. 257-262, 2019.
- [83] SZÉLES, E.; VARGA, Z.; STEFÁNKA Z. Sample preparation method for analysis of swipe samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 25, p. 1014-1018, 2010.
- [84] SOLATIE, D. *Development and comparison of analytical methods for the determination of uranium and plutonium in spent fuel and environmental samples*. 2002. 63 p. Academic Dissertation, University of Helsinki, Finland.
- [85] BECKER, J. A.; JAKUBOWSKI, N. The synergy of elemental and biomolecular mass spectrometry: new analytical strategies in life sciences. *The Royal Society of Chemistry*, v. 38, p. 1969-1983, 2009.
- [86] GERVASIO, A. P. G.; LAVORANTE, A. F.; MORAES, M. C. B.; GINÉ, M. F.; MIRANDA, C. E. S.; CARRILHO, E. E. Eletroforese capilar acoplada à espectrometria com plasma: uma ferramenta eficiente para a especificação. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 65-74, 2003.
- [87] THOMAS, R. *Practical guide to ICP-MS*. Gaithersburg, MD: Marcel Dekker, 2004.
- [88] DONOHUE, D. *Environmental sample analysis: advances and future trends*. Vienna: IAEA. IAEA-CN-184/159.
- [89] MARIN, R. C.; SARKIS J. E. S.; NASCIMENTO, M. R. L. The use of LA-SF-ICP-MS for nuclear forensics purposes: uranium isotope ratio analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 295, p. 99-104, 2013.
- [90] VOGT, S.; ZAHRADNIK, P.; KLOSE, D.; SWIETLY, H. *Bulk analysis of environmental swipe samples*. Vienna: IAEA, [2006?]. IAEA-SM-367/10/06.
- [91] SHINONAGA, T.; ESAKA, F.; MAGARA, M.; KLOSE, D.; DONOHUE, D. Isotopic analysis of single uranium and plutonium particles by chemical treatment and mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 63, p. 1324-1328, 2008.
- [92] GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A. Application of ICP-QMS for the determination of plutonium in environmental samples for safeguards purposes. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 97, p. 124-136, 2007.
- [93] TRISKEM INTERNATIONAL. Site. *UTEVA resin product sheet*. Disponível em: <https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f46345cd3cf10.57568132/PS_UTEVA-Resin_EN_160927.pdf> Acesso em 25 nov. 2022.
- [94] EICHROM TECHNOLOGIES. Site. Disponível em: <<https://www.eichrom.com/eichrom/products/uteva-resin/>> Acesso em 25 nov. 2022.

[95] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Nuclear material laboratory: meeting milestones towards full operation*. Vienna, 13 June 2014. Disponível em: <<https://www.iaea.org/newscenter/news/nuclear-material-laboratory-meeting-milestones-towards-full-operation>> Acesso em 25 nov. 2022.

[96] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Senior european officials visit IAEA labs in Seibersdorf*. Vienna, 15 May 2013. Disponível em: <<https://www.iaea.org/newscenter/news/senior-european-officials-visit-iaea-labs-seibersdorf>> Acesso em 25 nov. 2022.

[97] MANHÃES, C. IRD integra rede internacional de laboratórios. *Radiologia RJ*. Rio de Janeiro, 10 maio 2012. Disponível em: <<https://www.radiologiarj.com.br/ird-integra-rede-internacional-de-laboratorios/>> Acesso em 25 nov. 2022.

[98] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Revealing facts through science for nuclear verification*. Vienna, 15 Jan. 2016. Disponível em: <<https://www.iaea.org/newscenter/news/auditors-lab-coats-revealing-facts-through-science-nuclear-verification>> Acesso em 25 nov. 2022.

[99] HOFFHEINS, B. *The U.S. support program to IAEA safeguards: destructive analysis*. In: INMM 49th ANNUAL MEETING, July 13-17, 2008, Nashville, TN. BNL-81293-2008-CP.

[100] LISBÔA, C. L.; OLIVEIRA JÚNIOR, O. P.; ANDRADE; D. Análises de amostras ambientais para fins de salvaguardas nucleares no Brasil. *Química Nova*, v. 45, n. 3, p. 355-361, 2022.

[101] LAURIA, D. C.; GODOY, J. M.; A sequential analytical method for the determination of U-238, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228 and Ra-226 in environmental samples. *The Science of the Total Environment*, v. 70, p. 83-99, 1988.

[102] GODOY, J. M.; LAURIA, D. C.; GODOY, M. L. D. P.; CUNHA, R. P. Development of a sequential method for the determination of ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , and ^{210}Pb in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 182, n. 1, p. 165-169, 1994.

[103] PERROTTA, J. A.; HEMBREE JUNIOR, D. M.; OLSEN, K.; RUSS, P.; WILLIAMS, R.; WHITAKER, M.; GUIDICINI, O. M.; GODOY, M. L.; SARKIS, J. E. S.; KAKAZU, M.; PECEQUILO, B.; SANTOS, A. J. G.; GAUTIER, E.; SERVANT, R.; LEDESMA, A.; CARAVAGLIA, R.; ESTEBAN, A.; GÓMEZ, J. C.; BONINO, N.; ROSA, S. *Development of capability to separate and measure uranium and plutonium jointly present in low-level environmental samples at brazilian and argentine laboratories working for ABACC*.

[104] GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A.; TAUHATA, L. Determination of total content and isotopic compositions of plutonium and uranium in environmental samples for safeguards purposes by ICP-QMS. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 100, p. 613-625, 2009.

[105] DAI, X.; KRAMER-TREMBLAY, S. Sequential determination of actinide isotopes and radiostrontium in swipe samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 289, p. 461-466, 2011.

- [106] LIM, S. H.; HAN, S.-H.; PARK, J.-H.; PARK, R.; LEE, M. L.; PARK, J.; LEE, C.-G., SONG, K. Validation of bulk analysis with simulated swipe samples containing ultra-trace amounts of uranium and plutonium using MC-ICP-MS. *Mass Spectrometry Letters*, v. 6, n. 3, p. 75-79, 2015.
- [107] HOWARTH, P.; REDGRAVE, F. *Metrology*: in short. 3rd ed. EURAMET, Jul. 2008.
- [108] BULSKA, E.; TAYLOR, P. Do we need education in metrology in chemistry? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 377, p. 588-589, 2003.
- [109] DE BIÈVRE, P. The beginning of the end of the confusion in concepts and terms? The new international vocabulary of basic and general concepts in metrology (VIM). *Accreditation and Quality Assurance*, v. 12, p. 279-281, 2007.
- [110] DE BIÈVRE, P. Definitions of metrological concepts are lighthouses. *Accreditation and Quality Assurance*, v. 15, p. 657-658, 2010.
- [111] CHIAPPINI, R.; POINTURIER, F.; HUBERT, A.; MARIE, O. *New developments and methodology for actinide measurements at ultra trace levels using ICP-MS*. In: ADDRESSING VERIFICATION CHALLENGES - PROCEEDINGS OF AN INTERNATIONAL SAFEGUARDS SYMPOSIUM, Oct. 16-20, 2006, Vienna, p. 821-829. IAEA-CN-148/120.
- [112] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. *Vocabulário internacional de metrologia*: conceitos fundamentais e gerais e termos associados. Tradução de: Instituto Nacional De Metrologia, Qualidade e Tecnologia. 1 ed. Luso - Brasileira. Rio de Janeiro, 2012. Título original: International vocabulary of metrology (VIM): basic and general concepts and associated terms.
- [113] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. NBR ISO/IEC 17025.
- [114] KING, B. The practical realization of the traceability of chemical measurements standards. *Accreditation and Quality Assurance*, v. 5, p. 429-436, 2000.
- [115] EURACHEM. *The fitness for purpose of analytical methods*: a laboratory guide to method validation and related topics. 2nd ed., 2014.
- [116] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. *Avaliação de dados de medição*: guia para a expressão de incerteza de medição. Tradução de: Instituto Nacional De Metrologia, Qualidade e Tecnologia. 1 ed. Brasileira. Rio de Janeiro, 2012. Título original: Evaluation of measurement data: guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM).
- [117] EUROPEAN SAFEGUARDS RESEARCH AND DEVELOPMENT ASSOCIATION. *ESARDA Bulletin*, n. 48, Dec. 2012.
- [118] EURACHEM. *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. 3rd ed., 2012. EURACHEM / CITAC Guide CG 4.

- [119] RICHTER, W. Recommendations on quantities, symbols and measurement units for publications in ACQUAL: the correct use of equations for calculating chemical measurement results. *Accreditation and Quality Assurance*, v. 13, p. 731, 2008.
- [120] FEINBERG, M.; LAURENTIE, M. A global approach to method validation and measurement uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, v. 11, p. 3-9, 2006.
- [121] ELLISON, S. L. R.; BARWICK, V. J.; FARRANT, T. J. D. *Practical statistics for the analytical scientist: a bench guide*. 2nd ed. Cambridge, UK: LGC, 2009.
- [122] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Qualification procedure for the Network of Analytical Laboratories for environmental Sampling*. Vienna, June 2002. SG-SGAS-9006.
- [123] SCP SCIENCE. Site. Disponível em: <<https://www.scpscience.com/en/products>> Acesso em 25 nov. 2022.
- [124] BECKER, J. S. State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 17, p. 1172–1185, 2002.
- [125] THERMO FISHER SCIENTIFIC. *iCAP Q / iCAP RQ ICP-MS software manual: Qtegra ISDS software 2.10 SR9*. Revision G, Bremen: Germany, Nov.2020. BRE0015332.
- [126] AL-MASRI, M. S.; AMIN, Y. Use of the EURACHEM guide on method validation for determination of uranium in environmental samples. *Accreditation and Quality Assurance*, v. 10, p. 98-106, 2005.
- [127] GONÇALVES, L. M. Só erra quem faz, e quem faz erra! Um manifesto pelo cálculo da propagação de incertezas. *Química Nova*, v. 43, n. 2, p. 249-252, 2020.
- [128] PARK, J.-H.; LEE, S.; HA, Y.-G.; LEE, S. A.; JEONG, K.; LEE, M.; SONG, K. Bulk analysis of a simulated environmental sample in natural abundance performed in KAERI for nuclear safeguards. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 303, p. 1297-1300, 2015.
- [129] SMITH, D. H. *Extraction of uranium from solid samples for spectrometric analysis*. OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Oak Ridge, TN, Oct. 1998. CASD-AM-TRL-0001.
- [130] SILL, C. W. *Problems in sample treatment in trace analysis*. In: IMR SYMPOSIUM, 7th, Oct. 7-11 1974, Gaithersburg, Md.
- [131] CHIU, N. W.; DEAN, J. R.; SILL, C. W. *Techniques of sample attack used in soil and mineral analysis - phase*. ATOMIC ENERGY CONTROL BOARD. Ottawa: Canada, July 1984. INFO-0128-1.
- [132] DE LAETER, J. R.; BÖHLKE, J. K.; DE BIÈVRE, P.; HIDAKA, H.; PEISER, H. S.; ROSMAN, K. J. R.; TAYLOR, P. D. P. Atomic weights of the elements: review 2000. *Pure and Applied Chemistry*, v. 75, n. 6, p. 683-800, 2003.

[133] INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Site. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=544&campo=477> Acesso em 08 nov. 2022.

[134] OLIVEIRA JUNIOR, O. P.; BOLLE, W.; ALONSO, A; KÜHN, H.; PONZEVERA, E.; QUÉTEL, C.; RICHTER, S.; WELLUM, R. *Evaluating the uncertainties associated with isotope ratio measurements carried out by different mass spectrometry techniques in uranium samples*. In: SYMPOSIUM ON SAFEGUARDS AND NUCLEAR MATERIAL MANAGEMENT, ESARDA 27th Annual Meeting, 10-12 May, 2005, London, p. 155-163.