

# DETERMINAÇÃO DE Pu-238 E Pu-239+240 EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO DA COSTA SUL DO BRASIL

Rubens C.L.Figueira<sup>(\*)</sup>, Valdenir V.Furtado<sup>(\*\*)</sup>, Moyses G.Tessler<sup>(\*\*)</sup> e Ieda Irma Lamas Cunha<sup>(\*)</sup>

(\*) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP  
Caixa Postal 11049 – 05422-970 – São Paulo, Brasil

(\*\*) Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo – IOUSP-SP

e-mail: [figueira@curiango.ipen.br](mailto:figueira@curiango.ipen.br)

## RESUMO

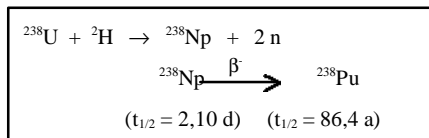
Este trabalho apresenta os níveis de Pu-238 e Pu-239+240 na costa sul brasileira, na região compreendida entre o Cabo de Santa Marta Grande (SC) e Cabo Frio (RJ), compreendendo o litoral até a plataforma continental externa. Os níveis de Pu-238 e Pu-239+240 nesta região variaram de 15 a 150 mBq.kg<sup>-1</sup> e de 18,2 a 228 mBq.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores estão dentro do esperado para o Hemisfério Sul, como resultado do *fallout* atmosférico. A metodologia de determinação do plutônio mostrou um rendimento de recuperação que variou de 30% a 75% e uma concentração mínima detectável (CMD) da ordem de 4,2 mBq.kg<sup>-1</sup>, assim mostrou-se adequada à análise em amostras com baixos níveis destes radionuclídeos.

## I. INTRODUÇÃO

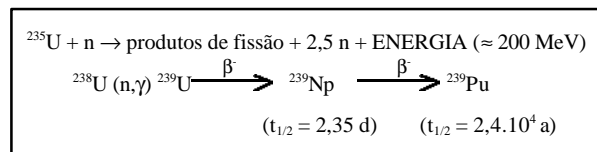
O plutônio no meio ambiente é um elemento altamente tóxico e perigoso, dentre os diversos isótopos deste elemento destacam-se o Pu-238, o Pu-239 e o Pu-240, com meias-vidas de 87,5, 24.000 e 6500 anos, respectivamente. No decaimento radioativo, Pu-238 e Pu-239+240 liberam radiação alfa e embora esta não seja uma fonte de irradiação externa para os seres vivos, internamente é potencialmente perigosa. Nos seres humanos, o maior perigo é a incorporação pelos pulmões de partículas contendo o radionuclídeo, pelos pulmões [1]. Experimentos realizados em cães mostraram que estes desenvolveram câncer nos pulmões, fígado e ossos, devido a exposição ao plutônio, indicando que isto seria possível no homem, mas até o momento, não existem muitos casos conhecidos de câncer devido exposição a este elemento [2].

Outra característica a se destacar do plutônio é a sua utilização como fonte de energia, um grama de plutônio é equivalente a 100 g de urânio e uma tonelada de óleo, daí a importância deste elemento nos processos de reprocessamento do combustível nuclear. Como exemplo podemos citar que em 500 kg de urânio utilizado em um reator LWR (Light Water Reactor), após a queima, 480 kg correspondem ao urânio (96%), 5 kg ao plutônio (1%) e 15 kg de produtos de fissão (3%) [2].

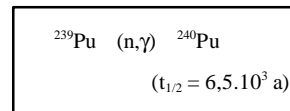
O Pu-238 foi produzido pela primeira vez em fins do ano de 1940, a partir do Np-238 que por decaimento beta formava o Pu-238:



O Pu-239 foi produzido em 1941, como resultado do decaimento do Np-139 o qual, por sua vez, fora produzido por irradiação do U-238 com nêutrons. Este elemento é preparado em quantidades de vários quilogramas nos reatores nucleares, na reação em cadeia. O excesso de nêutrons produzidos pela fissão do U-235 interage com U-238, em reação de captura, para produzir Pu-239 da seguinte maneira [3]:



O Pu-240 é produzido por captura sucessiva de nêutrons em proporção que é determinada pelo fluxo de nêutrons e pelo tempo que o urânio e plutônio, permanecem no reator, segundo o esquema abaixo:



Estes dois isótopos, Pu-239 e Pu-240 são emissores de partículas alfa com probabilidade de emissão da ordem de 73% e energia de emissão, de 5,16 MeV e 5,17 MeV, respectivamente [4-5]. Com estas energias próximas e com a baixa resolução dos equipamentos de contagem, temos a atividade do Pu-239 somada com a atividade do Pu-240, na determinação deste elemento em amostras ambientais.

Do ponto de vista químico o plutônio é um elemento altamente interessante, seu comportamento está relacionado aos vários estados de oxidação que possui, Pu(III), Pu(IV), Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup> e Pu(VI)O<sub>2</sub><sup>2+</sup>, que podem ocorrer naturalmente no meio ambiente, dos quais Pu(IV) predomina na forma reduzida hidrolisada

(Pu(OH)<sub>4</sub>), enquanto Pu(V) na forma oxidada (PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>). O comportamento do plutônio no ambiente marinho depende das formas físico-química deste elemento proveniente do fallout, rejeitos nucleares e outras fontes. Os sedimentos acumulam a maior fração do plutônio liberado nas áreas costeiras, a natureza do plutônio nestes sedimentos influencia uma maior interação deste elemento com o meio e a biota presente [6-8].

A estabilidade dos complexos de plutônio decresce na ordem: Pu(IV) > Pu(VI)O<sub>2</sub><sup>2+</sup> > Pu(III) > Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup> [10]. Nos sedimentos, é encontrado em maior quantidade a forma reduzida do plutônio, o Pu(III) e Pu(IV), que possuem um coeficiente de distribuição (K<sub>d</sub>) na interface sedimento-água duas vezes maior do que a forma oxidada Pu(V) e Pu(VI) [7,9].

Devido as reações de óxido-redução que ocorrem entre Pu(IV), Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup> e Pu(VI)O<sub>2</sub><sup>2+</sup> nos sistemas marinhos, o plutônio está continuamente sendo removido da solução pela precipitação de Pu(OH)<sub>4</sub> e adsorção das espécies hidrolizadas por humatos, colóides e superfícies minerais [10].

Assim, neste trabalho apresenta-se a determinação de Pu-238 e Pu-239+240 em amostras de sedimento marinho coletadas ao longo do litoral sul brasileiro. A técnica de determinação do plutônio baseou-se na digestão ácida da amostra em microondas, concentração do plutônio com Fe(OH)<sub>3</sub>, eliminação das impurezas e purificação do plutônio por troca iônica, eletrodeposição do plutônio em placa de aço polida e espectrometria alfa.

## II. MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos. Digestor por microondas marca CEM CORPORATION modelo Star System 2<sup>TM</sup>.

Espectrômetro de partículas alfa, constituído de um detector de barreira de superfície com 450 mm<sup>2</sup> de área, marca EG&ORTEC, modelo 576<sup>A</sup> acoplado a sistema do tipo "buffer" marca SPECTRUM MASTER da EG&ORTEC modelo 919, ligado a um microcomputador do IBM-PC 486 e eletrônica associada. O detector possui uma eficiência da ordem de 31%.

Fonte de alta tensão marca TECTROL modelo TCA 100-03 e sistema para eletrodeposição de plutônio com eletrodo de platina.

Traçador radioativo de Pu-242. O Pu-242 foi adquirido da Agência Internacional de Energia Atômica, sua atividade original era de 28,26 Bq.g<sup>-1</sup> em uma massa total de 5,4 g. Este traçador foi diluído para uma atividade de (15,7 ± 0,1) Bq.mL<sup>-1</sup>. O Pu-242 possui meia-vida de 373.300 anos.

Coleta das amostras A coleta das amostras foi realizada, no ano de 1997, pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo na região entre Cabo Frio (23°00'S), no Rio de Janeiro, até Cabo de Santa Marta Grande (28°40'S), em Santa Catarina,

compreendendo a Plataforma Continental do Estado de São Paulo. No total foram coletadas 15 amostras de sedimento marinho. A Figura 1 apresenta os pontos de coleta das amostras.

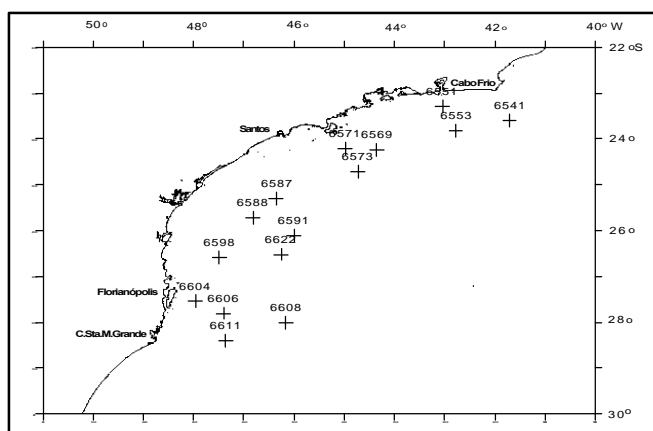


Figura 1: Pontos de coleta das amostras de sedimento marinho na costa sul brasileira

Determinação de Pu-238 e Pu-239+240 nas amostras de sedimento marinho. As amostras foram inicialmente secas em estufa a 80°C por dois dias. Os sedimentos foram moídos em almofariz de porcelana e armazenados em potes plásticos, procedendo-se a determinação dos radionuclídeos Pu-238 e Pu-239+240, conforme esquema apresentado na Figura 2.

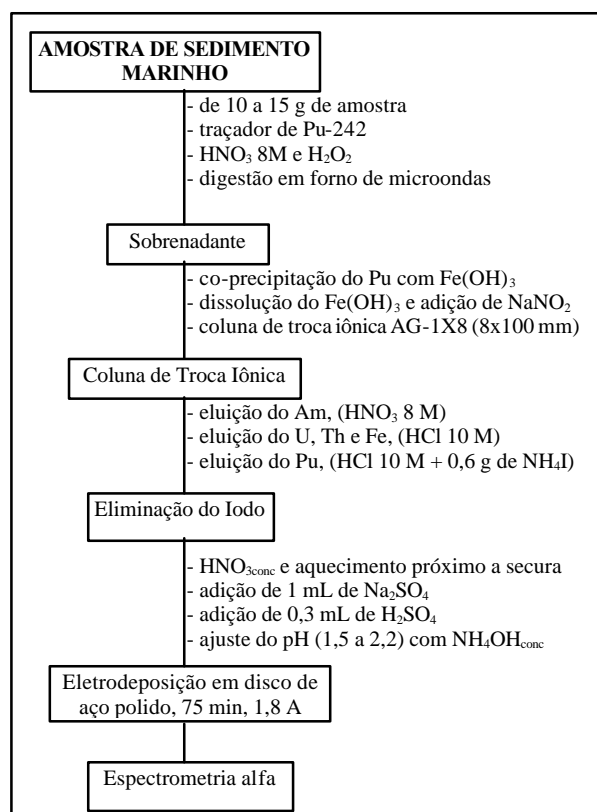


Figura 2: Esquema de determinação de Pu-238 e Pu-239+240 em sedimento marinho.

O rendimento de recuperação do plutônio variou de 30% a 75%, estando de acordo com os valores citados na literatura. A grande variação nestes estão relacionados a fatores como a química do plutônio, perda por dissolução ou volatilização, hidrólise, interferentes na eletrodeposição entre outros. A atividade do Pu-238 e Pu-239+240 foi determinada a partir da equação 1:

$$A_{Pu} = \frac{C_{Pu}}{t \cdot R_{Pu} \cdot \epsilon \cdot m} \quad (1)$$

em que,

$A_{Pu}$  = atividade do Pu-238 ou Pu-239+240 em Bq.kg<sup>-1</sup>;

$C_{Pu}$  = contagem do Pu-238 ou Pu-239+240;

$t$  = tempo de contagem em segundos;

$R_{Pu}$  = recuperação do plutônio determinada pelos traçador radioativo de Pu-242;

$\epsilon$  = eficiência de contagem do detector;

$m$  = massa da amostra, em kg.

A metodologia foi aplicada em materiais com valores certificados de Pu-238 e Pu-239+240 como o IAEA-384 (sedimento marinho) da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e o EML-9804SO (solo) do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), apresentando resultados cuja precisão variaram de 6 a 9% e exatidão de 8 a 19%. os resultados obtidos para os níveis de Pu-238 e Pu-239+240 nas amostras de sedimento marinho, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Níveis de Pu-238 e Pu-239+240, em mBq.kg<sup>-1</sup>, nas amostras de sedimento marinho.

Amostra	Prof. (m)	Latitude	Longitude	Pu-238	Pu-239+240
6571	79	24°12,7'	44°59,0'	38 ± 2	112 ± 5
6587	84	25°17,4'	46°21,1'	28 ± 2	82 ± 4
6598	97	26°34,5'	47°29,4'	38 ± 1	18,2 ± 0,6
6604	98	27°32,1'	47°57,7'	15 ± 1	44 ± 2
6551	99	23°17,5'	43°02,6'	53 ± 3	228 ± 10
6588	100	25°43,0'	46°48,9'	27 ± 1	63 ± 3
6541	143	23°35,8'	41°42,4'	91 ± 4	58 ± 3
6569	147	24°14,9'	44°21,0'	61 ± 3	44 ± 2
6573	155	24°42,6'	44°43,4'	79 ± 4	59 ± 3
6606	176	27°48,1'	47°24,0'	83 ± 4	113 ± 5
6611	197	28°24,4'	47°21,8'	88 ± 4	69 ± 3
6553	225	23°49,1'	42°46,8'	<CMD	96 ± 4
6591	450	26°06,7'	45°59,8'	131 ± 6	77 ± 3
6622	474	26°31,0'	46°15,3'	150 ± 5	117 ± 4
6608	500	28°00,0'	46°09,9'	<CMD	<CMD

CMD - concentração mínima detectável (4,2 mBq.kg<sup>-1</sup>)

Os níveis de Pu-238 e Pu-239+240 foram comparados a outras regiões do mundo e estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que os níveis da costa brasileira são da mesma ordem de grandeza da Antártica [11], Argélia [12,13] e Guatemala [14], estas regiões estão sujeitas principalmente a contaminação radioativa indireta (*fallout* atmosférico). Outras regiões como o Reino

Unido [15], o Mar Negro [8,16,17], o Mar Mediterrâneo [11,16] e o atol de Mururoa [18], possuem níveis maiores e estão sujeitas a contaminação radioativa direta (descarga, deposição de rejeitos testes nucleares). Em alguns casos, como nos mares europeus, o acidente de Chernobyl contribuiu em muito para o aumento dos níveis de radionuclídeos artificiais nesta região.

Concentração mínima detectável (CMD) A concentração mínima detectável foi feita a partir de uma amostra branco que continha a mesma quantidade de reagente da amostra original, cujo procedimento de análise foi o mesmo para a determinação dos radionuclídeos em estudo. Os valores obtidos para o branco foram subtraídos no cálculo da atividade final na amostra original. O CMD foi calculado pela equação 2 [19]:

$$CMD = \frac{4,66 \cdot \sigma_B}{t \cdot m} \quad (2)$$

sendo,

CMD = concentração mínima detectável em Bq.kg<sup>-1</sup>

$\sigma_B$  = desvio da padrão da taxa de contagem para o branco;

$t$  = tempo de contagem

$m$  = massa da amostra, em quilogramas.

O limite de detecção foi da ordem de 4,2 mBq.kg<sup>-1</sup> mostrando que a metodologia foi adequada a determinação de radionuclídeos artificiais em amostras ambientais. Os valores obtidos foram comparados com a técnica que utiliza o ICP-MS, nesta os níveis foram de 0,63 a 6,3 Bq.kg<sup>-1</sup> para o Pu-238, 2,3 a 23 Bq.kg<sup>-1</sup> para o Pu-239 e de 8,2 a 82 Bq.kg<sup>-1</sup> para o Pu-240 [20], indicando que a espectrometria alfa é a técnica mais indicada para níveis extremamente baixos da ordem de mBq.kg<sup>-1</sup>.

TABELA 2: Níveis de Pu-238 e Pu-239+240, em Bq.kg<sup>-1</sup>, em comparação como outras regiões do mundo.

Região	Profundidade de coleta (m)	Pu-239+240 (Pu-238)
Costa sul do Brasil	Superfície do fundo (10 - 500)	<0,044 - 0,228 (<0,015 - 0,150)
Antártica	superfície do fundo	0,0056 - 0,0908
Atol de Mururoa (lagoa)	core (0 - 2)	709 - 21400 (282 - 11700)
Argélia	superfície do fundo (0 - 20)	0,3 - 0,6 (0,02 - 0,05)
Costa da Guatemala	superfície do fundo	0,164 - 0,348 <sup>(1)</sup> (0,0028 - 0,0113)
Mar Mediterrâneo	superfície de fundo	0,08 - 1,23 (0,004 - 0,03)
Mar Negro	superfície do fundo (0 - 70)	0,07 - 0,68 (0,01 - 0,4)
Reino Unido	superfície do fundo	0,044 - 373

(1) Região do Oceano Pacífico

### III. CONCLUSÃO

Os níveis obtidos de Pu-238 e Pu-239+240 nos sedimentos do litoral sul brasileiro foram inferiores aos encontrados em outras regiões do mundo sujeitas a contaminação radioativa direta e, estão dentro do esperado para o Hemisfério Sul como resultado do *fallout* atmosférico. Além disso, a metodologia estabelecida mostrou-se com um baixo CMD (concentração mínima detectável) adequada a determinação destes radionuclídeos em amostras com baixa atividade de plutônio, principal característica das amostras de sedimento coletadas no litoral sul brasileiro.

### AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro e ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP-SP) pela coleta das amostras.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNEP/SPC/SPEC/ESCAP. **Radioactivity in the south Pacific. UNEP Regional seas reports and studies n° 40.** UNEP, 1984.
- [2] SINGH, N.P. **Is plutonium really a threat to man and his environment ?** J.Radioanal.Nucl.Chem., v.226, n.1/2, p.37-40, 1997.
- [3] SEABORG, G.T. **Os elementos transurânicos sintetizados pelo homem.** 162 p. Editora Edgard Blücher Ltda., 162 p., São Paulo, 1969.
- [4] IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Decay data of transactinium nuclides.** Technical reports series n° 261. IAEA, Vienna, 1986.
- [5] BLAND, C.J.; TRUFFY, J. **Alpha-particle emission probabilities for Pu-239 and Pu-240.** Appl.Radiat.Isot., v.43, n.10, p.1241-45, 1992.
- [6] KELLER, C. **Chemistry of radionuclides and their behaviour in air, water and soil.** In: Regional training course on determination of radionuclides in food and environmental samples. 6-24 November, Rio de Janeiro, Brazil. IAEA: Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), 1988.
- [7] MITCHELL, P.I.; BATTLE, J.V.I.; DOWNES, A.B.; CONDREN, O.M.CONDREN; VINTRÓ, L.L.; SÁNCHEZ-CABEZA, J.A. **Recent observations on the physico-chemical speciation of plutonium in the Irish Sea and the western Mediterranean.** Appl.Radiat.Isot., v.46, n.11, p.1175-90, 1995.
- [8] STREZOV, A.; YORDANOVA, I.; PIMPL, M.; STOILOVA, T. **Natural radionuclide and plutonium content in Black Sea bottom sediments.** Health Phys., v.70, n.1, p.71-80, 1996.
- [9] BAXTER, M.S.; FOWLER, S.W.; POVINEC, P.P. **Observations on plutonium in the oceans.** Appl.Radiat.Isot., v.46, p.1213-23, 1995.
- [10] CHOPIN, G.R.; BOND, A.H.; HROMADKA, P.M. **Redox speciation of plutonium.** J.Radioanal.Nucl.Chem., v.219, n.2, p.203-10, 1997.
- [11] MARZANO, N. & TRIULZI, C. **Sr-90, Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 and Am-241 in matrices of the Terra Nova Bay ecosystem (Antarctica).** In: Marine pollution. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- [12] BENAMAR, M.A.; ZERROUKI, A.; TOBBECHE, S. **Radioactivity levels in superficial sediments of Algiers Bay.** Centre de Développement des Techniques Nucléaires, France, 1996. (INIS-mf-14719).
- [13] NOUREDDINE, A.; BAGGOURA, B. **Radioactivity of some alpha, beta and gamma emitting radionuclides in surface marine sediments of different bays in Algeria.** In: Marine pollution. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- [14] PEREZ-SABINO, J.F.; OLIVA DE SANDOVAL, B.E.; OROZCO-CHILEL, R.M.; AGUILAR-SANDOVAL, E. **Radioactive contamination of the Guatemalan marine environment.** In: Marine pollution. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- [15] McDONALD, P.; COOK, G.T.; BAXTER, M.S. **Natural and Artificial Radioactivity in Coastal Regions of UK.** Scottish Universities Research and Reactor Centre, Glasgow, UK and IAEA - International Laboratory of Marine Radioactivity, Monaco, 1991.
- [16] IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Sources of radioactivity in the marine environment and their relative contributions to overall dose assessment from marine radioactivity (MARDOS).** IAEA, Vienna, 1995. (IAEA-TECDOC-838)
- [17] BOLOGA, A.S.; APAS, M.; COCIASU, A.; CUINGIOGLU, E.; PATRASCU, V.; PECHEANU, I.; PIESCU, V.; POPA, L. **Present level of contaminants in the Romania Black Sea sector.** In: Marine pollution. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- [18] MILLES-LACROIX, J.C.; CHIAPPIN, R.; LE PETIT G. **Lagoon sediment radioactivity in Polynesian French nuclear tests sites.** In: Marine pollution. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- [19] IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Measurement of radionuclides in food and in the environment.** Technical Reports Series n° 295, IAEA, Vienna, 1989.
- [20] JEROME, S.M.; SMITH, D.; WOODS, M.J.; WOODS, S.A. **Metrology of plutonium for environmental measurements.** Appl.Radiat.Isot., v.46, n.11, p.1145-50, 1995.

## ABSTRACT

This work presents Pu-238 and Pu-239+240 levels from southern Brazilian coast, in the region between Cabo de Santa Marta Grande (SC) and Cabo Frio (RJ), involving the seaside to external continental shelf. Pu-238 and Pu-239+240 levels in this region ranged from 15 to 150  $\text{mBq.kg}^{-1}$  and from 18.2 to 228  $\text{mBq.kg}^{-1}$ , respectively. The values are in agreement with the established range for South Hemisphere as a result of the atmospheric fallout. The methodology for plutonium determination reached 30% to 75% as yield recovery and 4.2  $\text{mBq.kg}^{-1}$  as minimum detectable concentration (MDC). Thus the methodology is applicable to environmental samples analysis at low levels of the studied radionuclides.