



Avaliação de novos sistemas de amostragem de trítio atmosférico

Submetido em: 09/03/2019

Aprovado em: 09/05/2019

Lanna Geórgia Rocha¹
Leonardo Alencar S. Moreira²
Athos Otoni Gomes³
Eliana Aparecida Nonato Knupp⁴

Resumo

A presença de trítio no meio ambiente é uma ferramenta de grande auxílio para obtenção de informações nos campos hidrogeologia das águas subterrâneas. A fonte natural de produção de trítio ocorre através do bombardeio dos gases da atmosfera terrestre por raios cósmicos. Além dessa fonte, o trítio procede também das explosões termonucleares ocorridas no planeta após o ano de 1952. Neste trabalho foram avaliados dois sistemas dinâmicos de amostragem para controle de concentração de trítio no ar do laboratório para prevenção de contaminação das amostras e amostragem para o Programa de Monitoramento Ambiental Radiológico (PMAR) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). As amostragens realizadas no amostrador dinâmico de pequeno porte, Trigás, apresentaram diferenças em relação às amostragens pelo método convencional. O procedimento de amostragem dinâmica com desumidificador proporcionou resultados mais precisos que Trigás e também maiores volumes de água para coleta permitindo análises por enriquecimento eletrolítico.

Palavra-chave: trítio ambiental, sistema dinâmico de amostragem, monitoramento de processos

¹Graduando em Engenharia Civil, pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. E-mail: lannageorgia@hotmail.com

²Graduando em Engenharia Química, pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. E-mail: moreira-alencar@hotmail.com

³Graduando em Engenharia Civil, pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. E-mail: athosotonig@gmail.com

⁴Professora Adjunta da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. E-mail: ean@cdtn.br

INTRODUÇÃO

A análise de trítio tem sido útil em muitas áreas, como hidrogeologia, monitoramento da indústria nuclear, dosimetria e avaliação dos riscos para a saúde, e alguns casos especiais, como a falsa rotulagem de bebidas alcoólicas (PUJOL, 1999). A potencialidade de aplicação do trítio é tão grande que a *International Agency Energy Atomic* (IAEA) e a Organização Mundial de Meteorologia iniciaram pesquisas envolvendo a coletas de águas pluviais em vários países desde 1961 para avaliação das variações na concentração de trítio. (IAEA, 2017).

O trítio (^3H ou T) é o isótopo mais pesado do hidrogênio e o único radioativo. É um emissor β puro que decai para o hélio com meia-vida de 12,32 anos. A fonte natural de produção de trítio ocorre através do bombardeio dos gases da atmosfera terrestre por raios cósmicos. Além dessa fonte, o trítio procede também das explosões termonucleares ocorridas no planeta após o ano de 1952 (GROSSE, A. V. *et al*, 1951). As bombas de fusão são as maiores responsáveis pela produção de trítio, mas é provável que os nêutrons liberados nas explosões de bombas atômicas também tenham contribuído para liberação deste radionuclídeo (Pane, L. 1979). Nos últimos anos, a concentração de ^3H na atmosfera diminuiu, e por isso métodos mais adequados de amostragem e o enriquecimento de ^3H em amostras de água são necessários para medir com exatidão e precisão. As concentrações de trítio na água são expressas em *Tritium Unit* (TU), sendo que 1 TU corresponde a 1 átomo de ^3H para 10^{18} átomos de hidrogênio (^1H), ou 0,11919 Bq/L.

Na área de hidrogeologia o ^3H é utilizado em modelos matemáticos para avaliar a presença de águas infiltradas em aquíferos em períodos até de 70 anos. Para datar águas mais antigas utiliza-se o carbono-14. A determinação de trítio tem sido decisiva na compreensão de sistemas hidrológicos principalmente na datação dos recursos hídricos.

O Laboratório de Trítio Ambiental, pertencente ao Serviço de Meio Ambiente do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN-CNEN) é o único laboratório da América Latina que realiza medidas de trítio em níveis ambientais.

A análise de trítio em níveis ambientais exige técnicas analíticas não convencionais, laboratórios com baixíssimas concentrações nas salas de preparação e manuseio das amostras e padrões. Para garantir a qualidade das medidas das amostras é importante manter a concentração de trítio na umidade do ar abaixo dos limites que não apresentem risco de contaminação para as amostras. O monitoramento das concentrações de trítio no laboratório

exige um método de amostragem de trítio na umidade do ar que seja preciso, exato e de fácil manuseio.

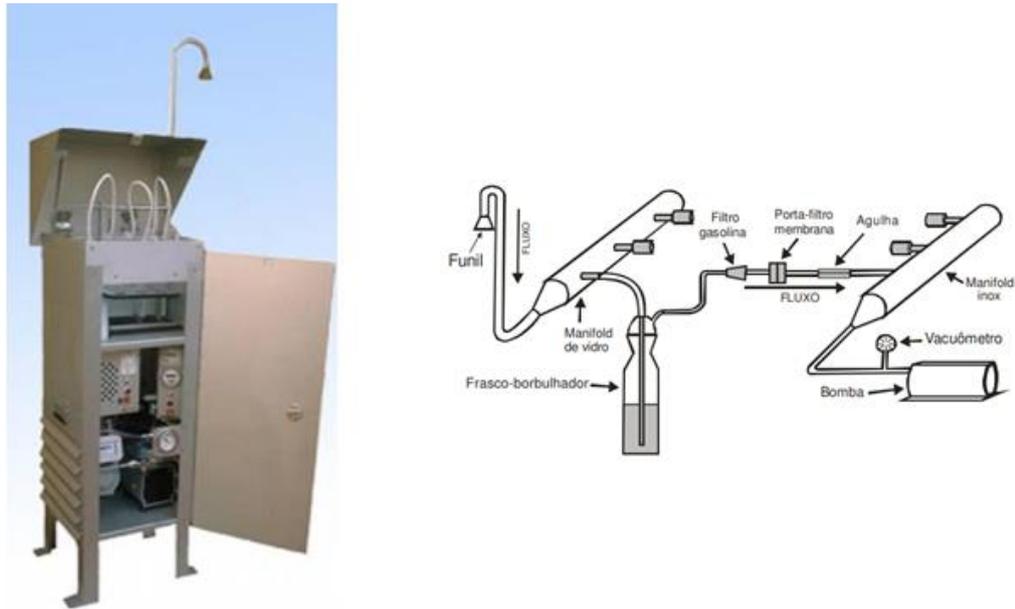
As centrais nucleares para geração de energia elétrica por meio de fissão do ^{235}U liberam certa quantidade de trítio no meio ambiente, principalmente quando utilizam reatores com água pesada (H_2O^{18}). Aceleradores de partículas como ciclotrons na produção de radiofármacos com ^{18}F também podem aumentar as concentrações de trítio no ar pelo mesmo motivo (Marshall C, *at al*, 2014)

Nas instalações do CDTN, existem dois dispositivos experimentais que podem liberar trítio no ambiente: o reator de pesquisa TRIGA MARK-1 e um acelerador Ciclotron utilizado na produção de radiofármacos. No CDTN é realizado um Programa de Monitoramento Ambiental Radiológico (PMAR) para avaliar a concentração de trítio que são liberadas pelo reator de pesquisa e pelo ciclotron. Nesse monitoramento a amostragem de trítio é feita pelo método de troca-*evaporação*.

O princípio físico do método de troca-*evaporação* baseia-se no fato de que qualquer volume de água exposta à *evaporação* é capaz de trocar moléculas de água com vapor de água existente no ar. Após um determinado tempo é alcançado um estado de equilíbrio em que a concentração de trítio no volume de água restante é a mesma ou próxima da concentração de trítio na umidade do ar nas proximidades. Sendo assim, para a amostragem trítio na de umidade do ar, um recipiente com água deve ser exposta à *evaporação* por certo tempo. Esse tempo depende de vários parâmetros; tais como: temperatura, umidade do ar e a velocidade de remoção do ar e a camada de vapor de água acima da superfície da água. O último parâmetro pode ser facilmente controlado, portanto é mais conveniente expressar a velocidade de trocas e o estágio em termos de volume evaporado (Florkowski, T. and Nawalany, 1974).

O estudo e desenvolvimento de condições e parâmetros para estabelecimento do amostrador dinâmico de pequeno volume APV TRIGÁS é uma necessidade para minimizar as perdas do analito e que proporcionar resultados mais representativos. O amostrador TRIGÁS é um instrumento projetado e fabricado para amostragem e coleta de poluentes gasosos no ar atmosférico. O TRIGÁS é formado por um sistema de amostragem que, mediante o uso de bomba a vácuo, faz borbulhar o ar atmosférico em reagentes especiais e com vazão conhecida. Os poluentes contidos no ar são então coletados para análise posterior no laboratório (ENERGÉTICA, 2001).

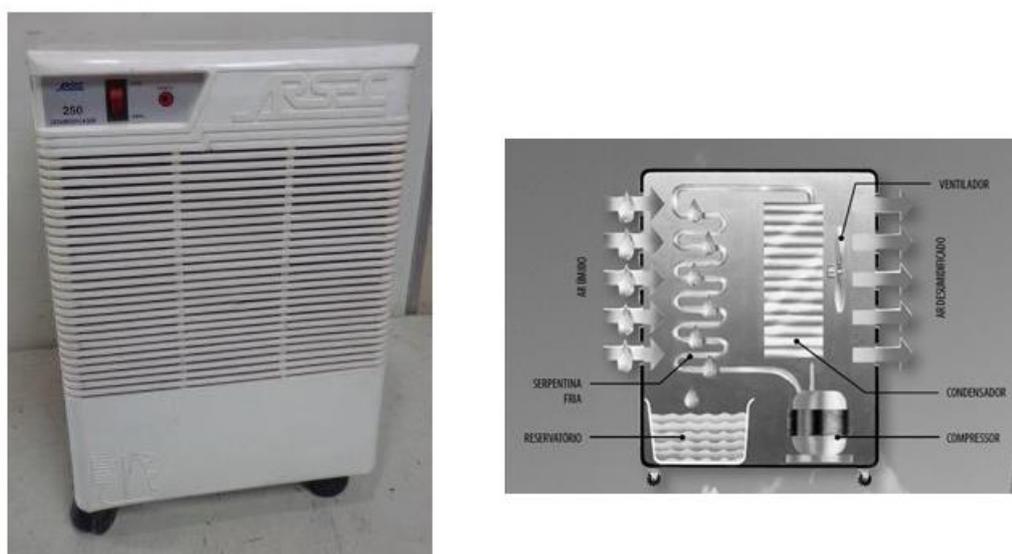
Figura 1: Processo de Análise da Concentração de Trítio



Fonte: Energética (2015)

O desumidificador é um equipamento de uso doméstico destinado ao auxílio no controle da umidade de um determinado ambiente. Esse equipamento foi utilizado com o intuito de se estabelecer uma abordagem comparativa entre os seus resultados de amostragem obtidos pelo TRIGÁS em ambientes fechados e dentro das dependências do laboratório.

Figura 3: Sistema Desumidificador



Fonte: ARSEC (2019)

METODOLOGIA

Para amostragem do ar em ambientes externos foi utilizado um amostrador dinâmico APV TRIGÁS (FIG.1). Esse amostrador foi posicionado ao lado do sistema de amostragem tradicional que utiliza o princípio método de troca-ebaporação.

Para amostragem nesse sistema um volume conhecido do ar será borbuhlado em volume específico de água isenta de trítio (água morta) por um tempo necessário para equilíbrio entre o trítio atmosférico e trítio presente na água. O ar foi puxado por um período de 24 horas sendo borbuhlado sobre 50 mL de água morta com intuito de concentrar o trítio presente no ar para a água. A vazão de 0,2 L/min foi utilizada para coleta do ar. Após a concentração de trítio na água a amostra foi conservada em geladeira em temperatura inferior a 5 °C. As amostras foram coletadas, diariamente, no período de 02/04/2018 a 02/05/2018

No PMAR a amostragem é realizada a partir de um volume de 5L de água destilada devidamente acondicionado e exposto a trocas e evaporação, em tempo suficiente para redução de 40% do volume inicial. Não são consideradas variações na umidade atmosférica nesse sistema de amostragem. Para fins de comparação foram consideradas as amostragens nesse sistema nos dias 20/02/2018 e 11/09/2018.

Após a concentração de trítio na água as amostras foram preparadas pela adição de 12 mL de solução cintiladora *Ultima Gold LLT* Perkin Elmer, em 10g de amostras. Após um período de 24h desse preparo as amostras foram levadas para contagem dos fótons emitidos pela solução cintiladora provocados pela radiação β do trítio pela técnica de Espectrometria de Cintilação Líquida (LSC) no equipamento Quantulus da Perkin Elmer. A solução padrão utilizada como referência foi a 4926E do *National Institute of Standards & Technology*.

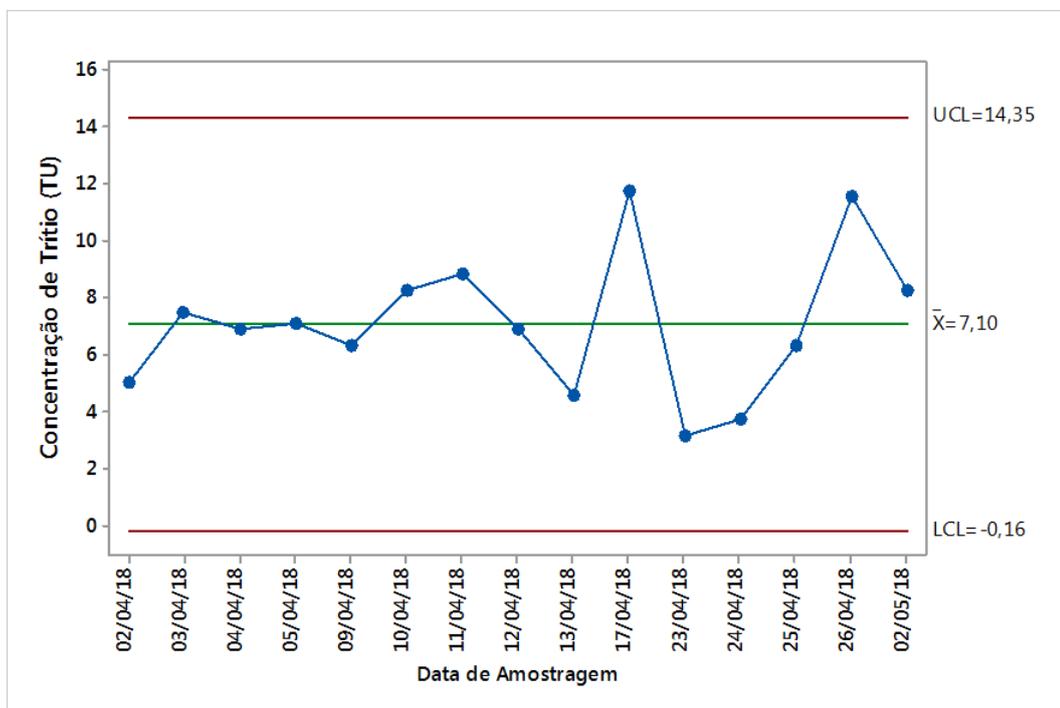
O desumidificador foi ligado dentro do laboratório nas salas destinadas a destilação, eletrólise, contagem e estocagem das amostras por período de 8 horas. Após esse período a água retida do aparelho e conservada em geladeira em temperatura inferior a 5 °C. O preparo para contagem seguiu o mesmo procedimento nas análises como nas amostras do TRIGÁS.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O aparelho Trigás foi alocado no Posto de Coleta de amostras de trítio presente no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), o que oportunizou um demonstrativo da capacidade do aparelho em gerar resultados que se aproximem ou não da realidade do lugar com relação ao trítio livre. As amostras foram coletadas, em média, diariamente, no intervalo dos dias 02/04/2018 a 02/05/2018 e são demonstradas a seguir no

gráfico 1.

Gráfico 1: Trítio na umidade do ar em um ponto de monitoramento PMAR, TRIGÁS

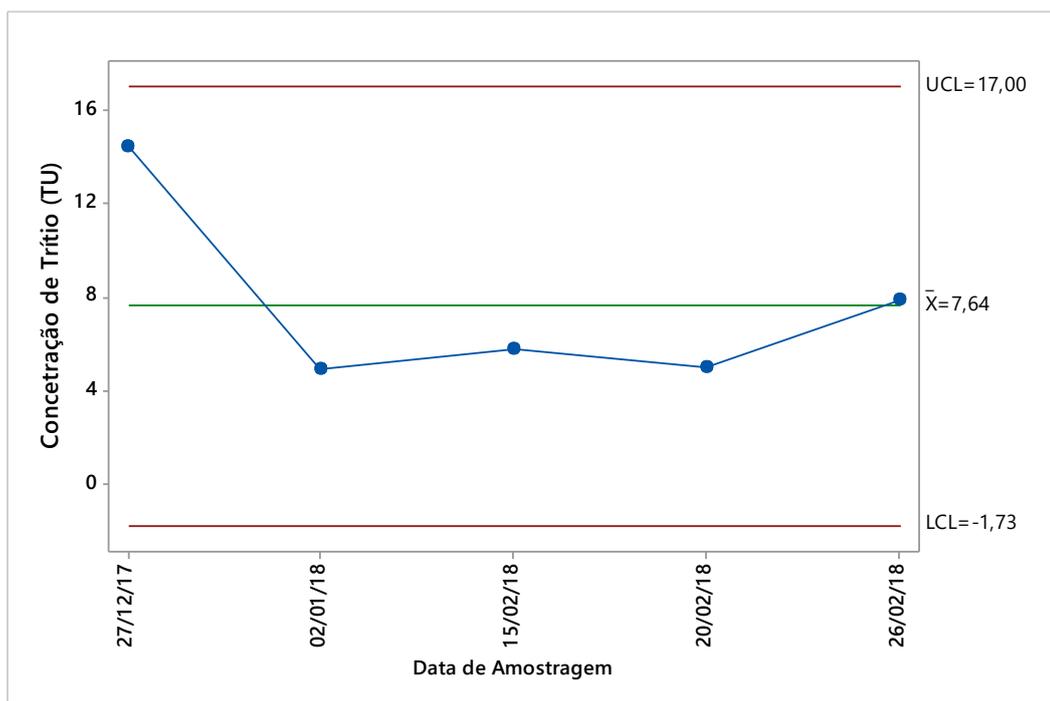


Fonte: Autor (2019)

Os resultados obtidos demonstram que o aparelho tem uma capacidade representativa na amostragem de trítio, apesar de baixa precisão a média dos resultados das amostragens com o Trigás foi de $7,0 \pm 5$ TU. A baixa precisão também está associada ao fato das leituras terem sido realizadas pelo método direto sem concentração das amostras por enriquecimento eletrolítico. O processo de enriquecimento não pode ser aplicado devido ao pequeno volume de amostra coletada. As amostras analisadas pelo método convencional pelo sistema de amostragem estática em período próximo apresentaram resultado médio de $(5,47 \pm 0,29)$ TU. Os resultados de amostragem pelo TRIGÁS apresentaram uma diferença em 28% em relação às amostragens pelo método convencional.

O amostrador de pequeno porte APV TRIGÁS também foi utilizado na sala de destilação no período de 27/12/2017 a 26/02/2018. Novamente o resultado apresentou uma grande variação e baixa precisão, Gráfico 2.

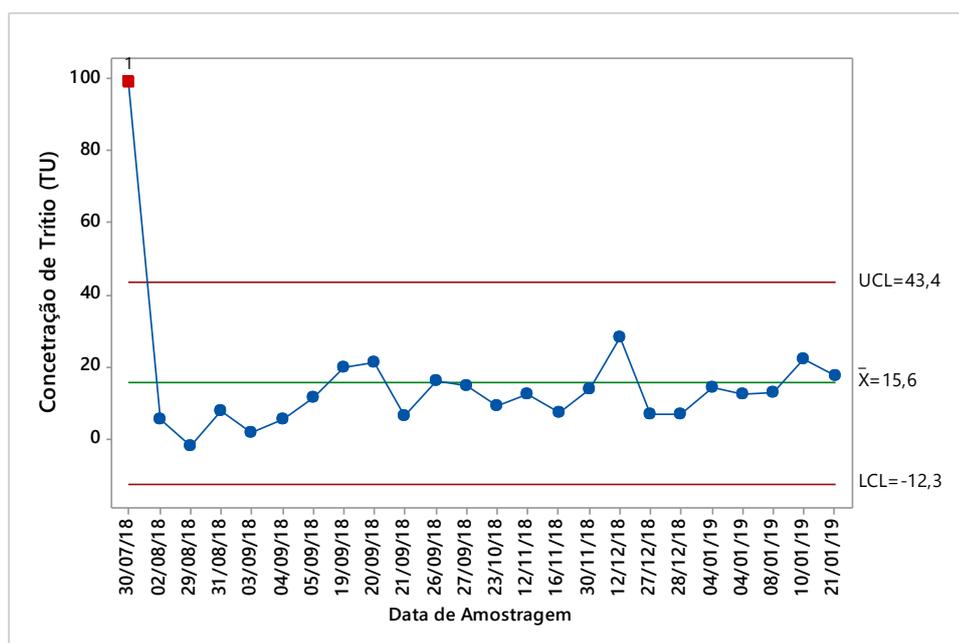
Gráfico 2: Trítio na umidade do ar na sala de destilação de amostras, TRIGÁS



Fonte: Autor (2019)

O desumidificador foi locado dentro do laboratório, nos lugares onde acontecem, todas as etapas para análise no período de 25/07/2018 a 21/01/2019, Gráfico 3-4. O gráfico 3 representa a concentração de trítio na umidade do ar na sala destinada a destilação das amostras, no período de 30/07/2018 a 21/01/2019.

Gráfico 3: Trítio na umidade do ar na sala de destilação das amostras, desumidificador



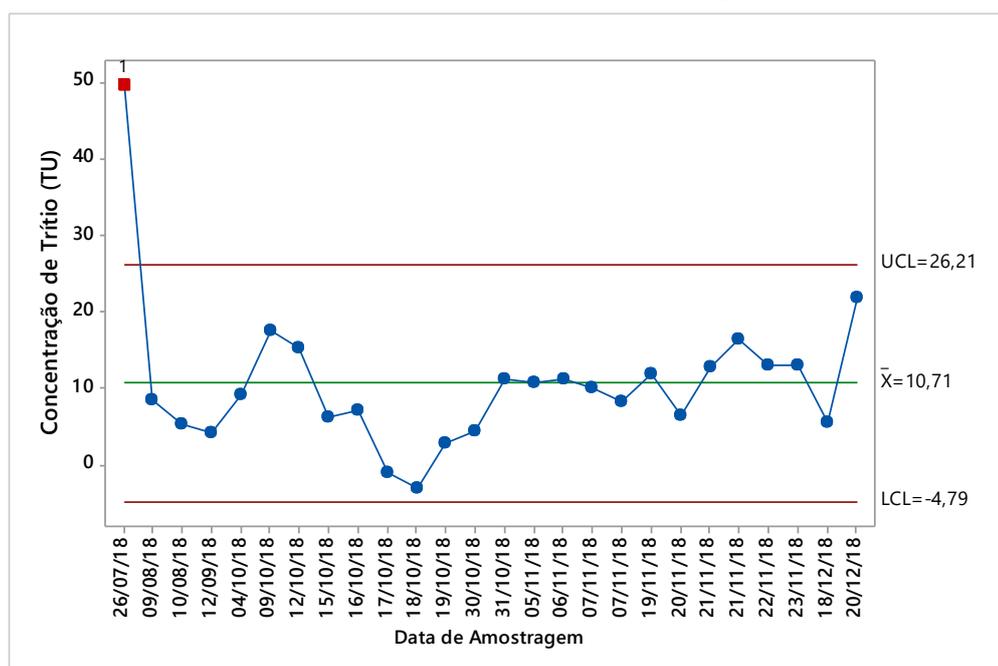
Fonte: Autor (2019)

Apesar da concentração atípica de trítio medida na primeira com desumidificador em 30/07/2018 e próxima a 100 TU, a concentração média de trítio de 15,6 TU (Graf.3). A concentração média de trítio foi de 7,64 TU para as amostragens realizadas pelo TRIGÁS, (Graf.2). As dificuldades de manuseio e o forte ruído do equipamento TRIGÁS dificultaram o manuseio desse equipamento e a realização de um número maior de medidas.

Os resultados obtidos nas amostragens com o desumidificador demonstram que o aparelho tem uma capacidade representativa na amostragem de trítio na umidade do ar. Apesar de todos resultados terem sido de contagens diretas o desumidificador apresenta como vantagem o fato de coletar um volume maior que 500 mL, permitindo as análises com o uso do enriquecimento eletrolítico e menores variações na concentração.

O gráfico 4 representa a concentração de trítio na umidade do ar na sala destinada a destilação das amostras, no período de 26/07/2018 a 20/12/2019. A água morta é uma água antiga coletada em poço subterrâneo e com teores de trítio ultrabaixos. Esse tipo de água é utilizado para checagem de background do Espectrômetro de Cintilação Líquida durante as contagens. Apesar da concentração atípica de trítio medida na primeira com desumidificador em 26/07/2018 e próxima a 100 TU, a concentração média de trítio de 10,71 TU (Graf.4). O valor médio medido para essa etapa é coerente com as características da amostra manipulada.

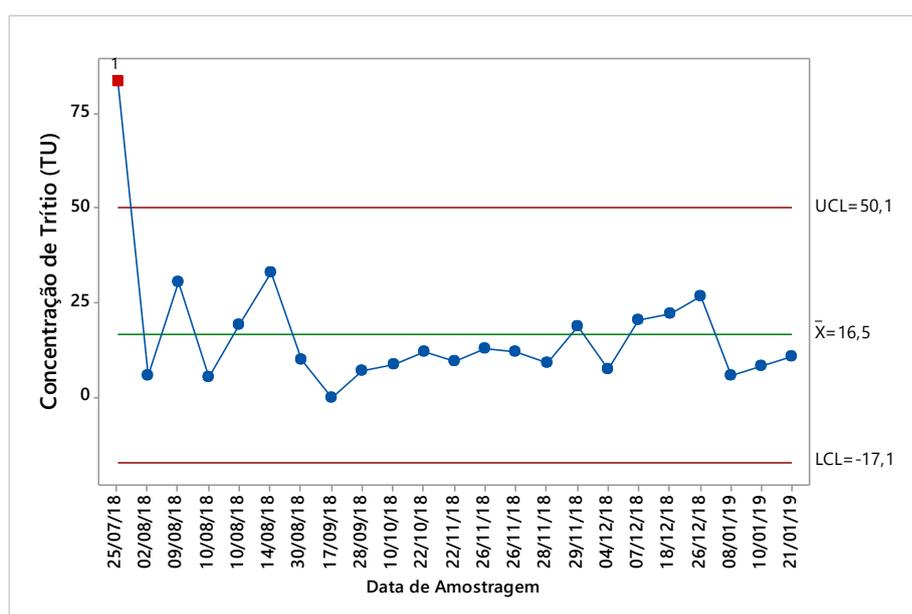
Gráfico 4: Trítio na umidade do ar durante a destilação da água morta, desumidificador



Fonte: Autor (2019)

O gráfico 5 representa a concentração de trítio na umidade do ar na sala destinada a eletrólise e destilação secundária das amostras, no período de 25/07/2018 a 21/01/2019. Apesar da concentração atípica de trítio medida na primeira com desumidificador em 25/07/2018 e próxima a 100 TU, a concentração média de trítio de 16,5 TU (Graf.3). Percebemos com esse monitoramento que alguma manipulação inadequada de padrões provavelmente aconteceu no mês de julho de 2018 e que essa manipulação aumentou a concentração de trítio na umidade do ar nas salas de eletrólises e destilação de amostras e água morta.

Gráfico 5: Trítio na umidade do ar na sala de eletrólise, desumidificador



Fonte: Autor (2019)

As amostragens de trítio na umidade do ar do laboratório também serviram como um procedimento de controle de todo processo, pois conseguimos reduzir a concentração de trítio em algumas salas durante o monitoramento com procedimentos mais criteriosos para manipulação de padrões, amostras e água morta.

Tabela 1 - Trítio na umidade do ar no almoxarifado, desumidificador:

<i>Amostra</i>	<i>Data de Amostragem</i>	<i>TU</i>
Almoxarifado	20/09/2018	19,85 ± 5,92
Almoxarifado	21/09/2018	10,91 ± 6,52
Almoxarifado	04/01/2019	8,16 ± 5,86
Almoxarifado	09/01/2019	24,34 ± 7,52
Almoxarifado	11/01/2019	18,47 ± 6,46
Almoxarifado	18/01/2019	27,86 ± 7,02

Almoxarifado	22/01/2019	15,81 ± 7,29
Almoxarifado	31/01/2019	25,93 ± 7,80
Almoxarifado	06/02/2019	21,06 ± 9,00
Almoxarifado	13/02/2019	10,19 ± 7,90

Fonte: Autor (2019)

Tabela 2 - Trítio na umidade do ar na sala de contagem, desumidificador:

<i>Amostra</i>	<i>Data de Amostragem</i>	<i>TU</i>
Sala de contagem	05/10/2018	8,44 ± 6,99
Sala de contagem	21/11/2018	13,65 ± 7,53
Sala de contagem	07/12/2018	14,23 ± 6,23
Sala de contagem	18/12/2018	28,70 ± 6,62
Sala de contagem	19/12/2018	9,01 ± 7,02
Sala de contagem	07/01/2019	17,60 ± 7,43
Sala de contagem	09/01/2019	35,28 ± 7,55
Sala de contagem	22/01/2019	11,43 ± 6,33

Fonte: Autor (2019)

As coletas na sala de estocagem das amostras (almoxarifado) e sala de contagem foram realizadas em um número menor de vezes comparado as salas de destilação e eletrólise. Percebemos aumento e diminuição da concentração de trítio nesse ambiente com concentração mínima de 8,16 e máxima de 27,86 TU no almoxarifado e 9,01 a 35,28 TU na sala de contagem.

CONCLUSÕES

Os resultados de amostragem pelo TRIGÁS apresentaram uma diferença em 28% em relação às amostragens pelo método convencional. O procedimento de amostragem com desumidificador foi mais adequado que o TRIGÁS e ainda permite análises por enriquecimento eletrolítico devido ao maior volume de amostra que pode ser coletado e facilidade de manuseio do equipamento.

As amostragens de trítio na umidade do ar do laboratório serviram como um procedimento de controle, pois após o acompanhamento periódico conseguimos diminuir a concentração de trítio na umidade do ar nas salas de destilação e eletrólise possibilitando um maior controle de todo processo. A redução da concentração de trítio se deve a maior controle durante o manuseio das amostras e padrões, como vedação hermética de frascos de acondicionamento de amostras e padrões, uso de ar condicionado para reduzir a umidade nas salas e preparo de padrões com alta concentração de trítio em sala separada da sala de destilação.

O desumidificador será utilizado regularmente nas salas de destilação, estocagem, eletrólise e contagem das amostras para elaboração de cartas de controle e avaliação das variações da concentração de trítio na umidade do ar do laboratório.

REFERÊNCIAS

- ARSEC. **Desumidificadores de ar**. [201-?]. Disponível em: <http://www.comprasnet.gov.br/livre/pregao/download_anexo.asp?ipaCod=882479>. Acesso em: 16 fev. 2019.
- BOCCHI, N. **Um sistema para análise do teor de trítio (^3H) em águas naturais, através do benzeno**. 1980. 99f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física e Química, São Carlos, 1980.
- ENERGÉTICA. **APV Trigás: Manual de Operação**. 2015. Disponível em: <https://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual-trigas-rev_11.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2019.
- FLORKOWSKI, T. and NAWALANY, M. **Methods for routine control of tritium concentration in air moisture in laboratory**. *Nukleonika*, NR4/74
- GROSSE, A. V.; JOHNSTON, W. H.; WOLFANG, R.L. **Tritium in nature**. *Science* (New York) 113:1-2.1951.
- INTERNACIONAL ATOMIC ENERGY NUCLEAR. **A instalação e operação de uma compacta unidade de enriquecimento em trítio**. Disponível em: <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/TEU-tutorial>. Acesso em 28 abril 2017.
- MARSHALL C.MA TALBOYS, S BUKHARI AND W D EVANS. **Quantification of the activity of tritium produced during the routine synthesis of ^{18}F fluorodeoxyglucose por positron emission tomography**. *Journal of Radiological Protection*, 34,2.
- MINARDI, P.S.P.; VELÁSQUEZ, L.N.M.; BOMTEMPO, V.L.; COTA, S.D.S. ; RODRIGUES, P.C.H., **Técnicas isotópicas aplicadas em estudos hidrogeológicos no município de Araguari, mg**. In: *Congresso Brasileiro De Águas Subterrâneas*, 15, 2008, Natal.
- PANE, L. **Estudo de um sistema para análise de trítio em água por enriquecimento eletrolítico e cintilação líquida**. 1979. 77f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1979.
- ROZANSKI, K.; GRÖNING, M., **Tritium assay in water samples using electrolytic enrichment and liquid scintillation spectrometry**, IAEA – TECDOC-1401, (2004).