

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
QMC967 – SEMINÁRIOS II

**UTILIZAÇÃO DE RUTÊNIO PARA DETERMINAÇÃO DE IDADE E  
PROCEDÊNCIA DE AMOSTRAS NUCLEARES**

Artigo sorteado: *Nuclear sample provenance and age determination using ruthenium isotopes*

Autores: Susan K. Hanson, Matthew E. Sanborn, Holly R. Trellue e William S. Kinman

Dados bibliográficos: *Anal. Chem.* 2022, 94, 3645–3651 (DOI:10.1021/acs.analchem.1c05218)

Nome do discente apresentador: Henrique Faccin

Área de concentração: Química Analítica

Data de apresentação: 23 de maio de 2022

Resumo: O artigo a ser apresentado demonstra a possibilidade de se detectar isótopos estáveis de rutênio em um padrão nominalmente isotópico de  $^{106}\text{Ru}$ . Por meio da análise isotópica e de simulações computacionais do processo de fissão nuclear em reatores, os autores levantam uma série de informações capazes de elucidar o método de produção dos padrões estudados, suas idades e seus históricos de irradiação.

## 1 INTRODUÇÃO

O rutênio (Ru) é um elemento químico que apresenta a ocorrência natural de sete isótopos estáveis, a saber:  $^{96}\text{Ru}$ ,  $^{98}\text{Ru}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{100}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}$  e  $^{104}\text{Ru}$ . Destes isótopos estáveis,  $^{100}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}$  e  $^{104}\text{Ru}$  podem ser originados a partir de processos de fissão nuclear de outros átomos, como por exemplo,  $^{235}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$ . Os demais isótopos de Ru aqui listados não podem ser produzidos a partir de fissão nuclear, dado que a cadeia de fissão termina em isótopos estáveis de molibdênio (Mo) e tecnécio (Tc).

Além dos isótopos de rutênio já citados, são de particular interesse os radioisótopos  $^{103}\text{Ru}$  e  $^{106}\text{Ru}$ , produzidos a partir de fissão nuclear, e que apresentam um tempo de meia-vida relativamente longo, de 39,3 dias e 371,8 dias, respectivamente. Em particular, o primeiro decaimento de  $^{106}\text{Ru}$  ( $t_{1/2} = 371,8$  d) trata-se de uma emissão  $\beta^-$  que gera  $^{106}\text{Rh}$ , o qual rapidamente decai ( $t_{1/2} = 30,1$  s) para  $^{106}\text{Pd}$ , também por emissão  $\beta^-$ , mantendo-se este último estável. Este esquema de decaimento poderia, *a priori*, ser utilizado para estabelecer uma cronometria de alta resolução envolvendo Ru/Pd.

Estudos prévios indicam que tais características fisiogênicas dos isótopos de Ru podem trazer consigo um vasto conjunto de informações que são variáveis de acordo com o tipo de combustível nuclear que originou tais isótopos, a energia neutrônica experimentada no processo de fissão e o histórico prévio de irradiação sofrido pelo núcleo atômico em questão. Ademais, também é descrito na literatura um estudo que avalia a influência das condições de operações de reatores nucleares na diversificação dos produtos de fissão, incluindo os diferentes isótopos de Ru.

Em face do exposto, as principais questões que o estudo publicado por Hanson et al. (2022) se propõe a responder são:

- i. Seria possível determinar isótopos estáveis de Ru em amostras contendo  $^{106}\text{Ru}$ ?
- ii. A composição isotópica estável de Ru poderia trazer informações a respeito da procedência das amostras?
- iii. Qual seria o potencial de uso do par  $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Pd}$  para a datação de materiais em que  $^{106}\text{Ru}$  for detectado?

## 2 DESENVOLVIMENTO

Com o intuito de investigar a possibilidade de se determinar isótopos estáveis de Ru em amostras contendo  $^{106}\text{Ru}$ , os autores do trabalho avaliaram três lotes de um padrão analítico monoisotópico para  $^{106}\text{Ru}$ , produzidos por processos de fissão nuclear em uma mesma data de referência, e que nominalmente não possuiriam nenhum outro isótopo de Ru. Para fins comparativos, os autores também avaliaram um padrão certificado de Ru de composição isotópica natural. A análise isotópica, realizada por meio de ICP-MS utilizando diferentes analisadores de massa, permitiu a identificação dos isótopos  $^{96}\text{Ru}$ ,  $^{98}\text{Ru}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{100}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}$  e  $^{104}\text{Ru}$  na amostra de composição natural e dos isótopos  $^{100}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{104}\text{Ru}$  e  $^{106}\text{Ru}$  nos padrões nominalmente monoisotópicos.

Os isótopos identificados foram compatíveis com a origem das amostras (natural ou fissionada), bem como seus perfis isotópicos (Tabela 1). No entanto, percebeu-se um perfil isotópico levemente variado entre o lote 1 e os outros dois lotes de padrão nominalmente monoisotópico, sugerindo um possível histórico de irradiação diferente entre eles.

Tabela 1 - Perfil isotópico de Ru nas amostras avaliadas\*

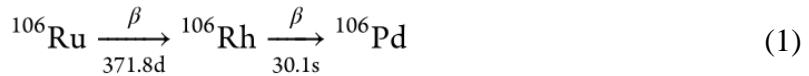
Amostra	$^{96}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	$^{98}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	$^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	$^{100}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	$^{102}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	$^{104}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$	$^{106}(\text{Ru}+\text{Pd})/^{101}\text{Ru}$
Natural	0,32(1)	0,11(1)	0,75(1)	0,74(1)	1,85(3)	1,09(2)	0,00(1)
$^{106}\text{Ru}$ (L1)	0,01(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,52(1)	1,51(2)	1,58(2)	0,39(1)
$^{106}\text{Ru}$ (L2)	0,03(2)	0,00(1)	0,00(1)	0,39(1)	1,40(3)	1,52(2)	0,40(1)
$^{106}\text{Ru}$ (L3)	0,04(2)	0,00(1)	0,00(1)	0,39(2)	1,40(3)	1,52(3)	0,42(1)

\* Incertezas a nível  $2\sigma$  representadas entre parênteses, referentes ao último dígito.

Fonte: Hanson et al. (2022).

A partir dessa diferença observada, os autores purificaram por microdestilação os padrões nominalmente monoisotópicos, a fim de se avaliar se o sinal obtido por espectrometria de massas na razão  $m/z$  igual a 106 seria exclusivamente oriundo de  $^{106}\text{Ru}$  ou se poderia ser fruto de uma combinação entre os isóbaros  $^{106}\text{Ru}$  e  $^{106}\text{Pd}$ . Da mesma forma, o processo de purificação elucidaria se os isóbaros (de Ru)  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{102}\text{Pd}$  e  $^{104}\text{Pd}$  também pudessem ser contaminantes dos padrões monoisotópicos previamente analisados. A análise por espectrometria de massas dos microdestilados confirmou que os sinais nas razões  $m/z$  iguais a 100, 101, 102 e 104 seriam originários exclusivamente de átomos de Ru. No entanto, constatou-se uma quantidade significativa de  $^{106}\text{Pd}$  em cada padrão nominalmente monoisotópico. Em virtude do esquema de decaimento de  $^{106}\text{Ru}$  (Equação 1), abriu-se a possibilidade de determinar

a idade dos padrões nominalmente monoisotópicos em questão, a partir da quantificação do par  $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Pd}$ .



Para tal, os autores quantificaram  $^{106}\text{Ru}$  a partir de espectrometria gama e quantificaram por ICP-MS, utilizando diluição isotópica (VOGL; PRITZKOW, 2010), o total de átomos com razão  $m/z$  igual a 106 ( $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Pd}$ ). Considerando o decaimento radioativo de  $^{106}\text{Ru}$  como uma função exponencial decrescente (TAUHATA et al., 2014, p. 17), foi possível determinar a idade dos padrões nominalmente monoisotópicos, considerando como  $t_o$  o momento da última separação Ru/Pd. Dessa forma, concluiu-se que o lote 1 apresentou uma idade de 4,91(5) anos, enquanto que os lotes 2 e 3 apresentaram idades estatisticamente equivalentes, sendo iguais a 2,23(5) e 2,26(5) anos, respectivamente.

A diferença de idade entre os lotes 1 e 2-3, combinada aos diferentes perfis isotópicos entre estes mesmos lotes, traz evidências de que houveram duas prováveis fontes de origem associadas à história dos padrões radioativos de  $^{106}\text{Ru}$  adquiridos. Sendo assim, os pesquisadores optaram por realizar estudos de simulação computacional para avaliar a possível origem dos materiais utilizados. Para tanto, foi utilizado o código *Monteburns* a fim de simular a evolução isotópica do Ru em reatores nucleares ao longo do tempo, considerando diferentes configurações como o tipo de reator nuclear (reator de grafite, reator de água leve e reator de nêutrons rápidos) e a fonte de combustível nuclear (levemente enriquecido, tório, altamente enriquecido, urânio recuperado, urânio natural e MOX).

Nos estudos de simulação computacional, a composição isotópica de Ru foi modelada em função do *burnup* (tempo de consumo) dos combustíveis nucleares, sendo que os parâmetros informados aos modelos foram condizentes com as características de operação de cada tipo de reator nuclear. Observou-se que ambas as razões  $^{100}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$  e  $^{102}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$  aumentavam com o aumento do *burnup* simulado, de forma que a análise dos resultados numéricos se deu pelo gráfico de dispersão de ambas razões.

A simulação do *burnup* em reatores indicou que as razões  $^{100}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$  e  $^{102}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$  determinadas experimentalmente não eram compatíveis com as razões calculadas computacionalmente para o reprocessamento típico de combustíveis irradiados. No entanto, considerando mecanismos de irradiação de alvos (NIETO, 2004), a partir de novas simulações constatou-se que tais razões seriam possíveis de serem alcançadas. Logo, informações a respeito da procedência das amostras puderam ser obtidas pelo estudo.

### 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em suma, os autores do trabalho foram capazes de reunir evidências científicas que respondessem aos questionamentos inicialmente postos. Foi demonstrado que, uma vez sendo identificada a presença de  $^{106}\text{Ru}$  em uma amostra, isótopos estáveis de Ru também podem ser identificados. Ainda, o perfil isotópico determinado e as simulações computacionais realizadas foram capazes de subsidiar informações a respeito da origem e da história de irradiação das amostras em questão. Adicionalmente, os pesquisadores demonstraram a aplicabilidade da radiocronometria a partir da determinação do par  $^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Pd}$ .

Além da elucidação dos pontos levantados inicialmente, o trabalho contribui para o desenvolvimento de aplicações futuras na dosimetria de radioisótopos de rutênio para monitoramento ambiental, dado que radioisótopos voláteis de rutênio (na forma de  $\text{RuO}_4$ ) podem ser liberados no decurso de atividades nucleares ou em situações extremas, como um acidente nuclear.

### 4 REFERÊNCIAS

HANSON, Susan K.; SANBORN, Matthew E.; TRELLUE, Holly R.; KINMAN, William S. Nuclear sample provenance and age determination using ruthenium isotopes. **Analytical Chemistry**, v. 94, n. 8, p. 3645-3651, 2022.

VOGL, Jochen; PRITZKOW, Wolfgang. Isotope dilution mass spectrometry: a primary method of measurement and its role for RM certification. **Journal of Metrology Society of India**, v. 25, n. 3, p. 135-164, 2010.

NIETO, Renata C. **Estudos do efeito da irradiação em um reator nuclear, de alvos contendo Mo utilizados para o preparo de gel de  $^{99}\text{Mo}$ , material constituinte dos geradores de  $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$** . Tese (Doutorado em Ciências; área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2004. Disponível em: <[pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Renata%20Correa%20Nieto\\_D.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Renata%20Correa%20Nieto_D.pdf)>. Acesso em: 11 mai 2022.

TAUHATA, Luiz; SALATI, Ivan; DI PRINZIO, Renato; DI PRINZIO, Antonieta R. **Radioproteção e dosimetria: fundamentos**. 10. rev. Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2014. 344 p. ISBN 978-85-67870-02-1. Disponível em: <[appasp.cnen.gov.br/seguranca/documentos/FundamentosCORv10.pdf](http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/documentos/FundamentosCORv10.pdf)>. Acesso em: 12 mai 2022.