


DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DO TÓRIO NO SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS

Marina Ferreira Lima
Barbara Paci Mazzilli

Divisão de Monitoração Ambiental - IPEN-CNEN/SP

SUMÁRIO

Como parte dos estudos para a determinação do impacto ambiental na região de influência do IPEN, foi iniciada a determinação dos coeficientes de distribuição dos radionuclídeos mais importantes do tempo fonte de 1988. O primeiro deles foi o tório, porque é produzido e liberado nos efluentes gerados pelas plantas de purificação de tório e de urânio. O coeficiente de distribuição e o "uptake" do tório foram estudados em laboratório pelo método do "batch estático" ou "dinâmico em pHs entre 4,4 e 8,0 (faixa na qual estão os valores encontrados pela CEIESB, nas suas coletas mensais de água do rio Pinheiros, nos últimos anos). O traçador utilizado foi o ^{234}Th separado da solução de nitrato de urânio por troca iônica. As fases sólida e líquida foram separadas por filtração através de filtro micropore 0,45 μm . A contagem foi feita num detector GeHp EPC25 INIERTECHNIQUE e os resultados analisados por uma modificação do programa SAMPO. Os valores de Kd encontrados nessas condições variaram entre $1,37 \times 10^3$ e $2,56 \times 10^6$ mL/g.

ABSTRACT
DETERMINATION OF THE DISTRIBUTION COEFFICIENT OF THORIUM IN THE SEDIMENT OF PINHEIROS RIVER

As part of the evaluation of the environmental impact due to the nuclear facilities available at IPEN, the determination of the distribution coefficients of the radionuclides present in the 1988 source term is proposed. The first RN was Thorium since it is produced in the Uranium and Thorium purification plants. The distribution coefficients and the uptake were studied in pHs from 4.4 to 8.0, according to CEIESB monthly reports in the last years. The ^{234}Th used as tracer was separated from a uranyl nitrate solution by ion exchange. The separation of the solid and liquid phases was carried out by filtration using a micropore 0.45 μm filter. The activity was measured by using a HpGe detector from INIERTECHNIQUE model EPC25, and the spectrum was analysed by a simplified version of the SAMPO program. The values of Kd obtained under these conditions ranged from 1.37×10^3 and 2.56×10^6 mL/g.

1. INTRODUÇÃO

O controle da liberação de efluentes é uma exigência legal. Os efluentes gerados pelo IPEN são despejados no córrego do Jaguaré, um pequeno afluente do rio Pinheiros, após passarem por um controle radiométrico que verifica se os limites diários de descarga estão sendo obedecidos.

Uma vez liberados no sistema aquático, esses efluentes compostos de soluções de radionuclídeos bem diluídas obedecem um comportamento característico. O estudo desse comportamento tem como um dos principais parâmetros a determinação do coeficiente de distribuição (Kd) do radionuclídeo entre a fase aquosa e a fase sólida, água e sedimento de um sistema aquático.

Apesar da consideração de que grande parte dos radionuclídeos se fixará no sedimento do fundo do rio, no estudo dos coeficientes de distribuição convém pensar que a retenção dos radionuclídeos pelas partículas em suspensão representa uma via possível de contaminação do homem.

Entretanto, o ponto de partida para a transferência de um radionuclídeo através de um ecossistema é o seu Kd, pois ele é resultante das propriedades químicas do nuclídeo e específico para um sistema aquático de características próprias.

2. JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DO TÓRIO

O balanço da composição dos efluentes liberados pelo IPEN no ano de 1988, é apresentado na Tabela 1 (4). O maior valor de atividade total ali relacionado se refere ao trítio. Apesar de não ser produzido pelo IPEN, o trítio residual procedente de laboratórios clínicos é ali estocado até que decaia a níveis compatíveis com os limites diários de descarga. Como mostra a mesma Tabela 1, esse trítio representa 71% da atividade total liberada pelo IPEN e, portanto, subtraído, aumenta consideravelmente o percentual de participação de cada um dos outros radionuclídeos relacionados nesse quadro, elevando a contribuição relativa devida ao ^{234}Th até cerca de 14%.

Como a metodologia para a determinação do tório ainda não tinha sido implantada em 1988, no termofonte daquele ano não consta a quantidade total de tório liberada pelo IPEN. Entretanto, sabe-se que o tório é, seguramente, o elemento mais liberado, apesar de não ser considerado crítico em termos de dose na população (4).

Mesmo o Jaguaré recebendo efluentes com níveis muito inferiores aqueles regulamentados pelos limites diários de descarga, a possibilidade de acúmulo de tório no sedimento não poderia ser descartada antes do estudo da capacidade de retenção do tório por esse sedimento, pois é sabido que o Kd do tório é muito alto (6). Tal postura foi adotada considerando que o levantamento radioambiental do rio Pinheiros (4) concluiu que o único grupo da população que poderia ser considerado crítico é aquele composto pelos trabalhadores da ELETROPÁULO, responsáveis pela dragagem e manutenção do leito do rio.

TABELA 1

COMPOSIÇÃO DOS EFLUENTES RADIOATIVOS LÍQUIDOS GERADOS PELAS
INSTALAÇÕES DO IPEN-CNEN/SP NO ANO DE 1988 (4)

RADIONUCLÍDEO	A T I V I D A D E (x 10 ⁶ Bq / ano)	% DA ATIVIDADE TOTAL
Ag-108m	0,4	0,02
Ag-110m	2,3	0,1
Ag-111	1,0	0,05
Am-241	0,4	0,02
Co-60	157,8	8,0
Zn-65	16,7	0,8
Cr-51	0,3	0,02
Cs-134	3,8	0,2
Cs-137	70,8	3,5
H-3	1420,4	71,1
Hg-203	0,2	0,01
I-131	13,6	0,7
Na-24	31,4	1,6
Nb-95	0,2	0,01
Ra-226	0,3	0,01
Ra-228	2,4	0,1
Ru-106	1,4	0,07
Sb-124	5,5	0,3
Te-121	3,3	0,2
Te-121m	2,4	0,1
Te-123m	19,2	1,0
Te-129m	0,3	0,02
Th-234	78,6	4,0
U Nat	148,2	7,4

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. COLETA DE AMOSTRAS

O sedimento estudado foi coletado em julho de 1988, numa campanha de colaboração entre CETESB, ELETROPAULO E IPEN. Ele é uma amostra integrada de diferentes pontos da confluência entre o córrego do Jaguaré e o rio Pinheiros. A coleta dos sedimentos foi feita com uma draga manual capaz de recolher apenas os 20cm superiores do fundo do rio.

A água foi coletada no ponto central dessa confluência, bem na linha d'água, com o auxílio de um balde de 10L.

3.2. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO E DA ÁGUA DO RIO PINHEIROS

A caracterização do sedimento foi feita no IPEN. A análise por ativação neutrônica mostrou que a concentração total de tório no sedimento é de cerca de 17 ppm. As concentrações do tório e dos outros metais estão relacionadas na Tabela 2.

Também foi feita uma análise granulométrica do sedimento que indicou que ele é constituído basicamente de argila, pois a fração de grãos 0,074mm foi de 72,83%

A água do rio Pinheiros utilizada nos experimentos tinha um pH inicial de 5,4 e uma temperatura de 19°C. A análise química dessa água apresentada Tabela 3 faz parte do relatório anual da CETESB para o ano de 1988 (1). É interessante notar nessa tabela a condição anóxica e a presença de metais pesados que podem influir nos resultados da determinação dos coeficientes de distribuição.

TABELA 2

RESULTADOS DAS ANÁLISES DO SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO DO ELEMENTO	Nº DE DETERMINAÇÕES
Al %	9,86 ± 0,83	3
Fe %	3,82 ± 0,09	4
Mg %	2,12 ± 0,09	3
K %	1,65 ± 0,20	3
Ti %	0,53 ± 0,06	3
Na µg/g	1817 ± 70	4
Mn µg/g	336 ± 30	5
Cl µg/g	248 ± 56	2
V µg/g	102 ± 8	3
La µg/g	41,3 ± 0,2	3
Co µg/g	32,8 ± 1,5	4
Th µg/g	16,8 ± 0,5	4
Sc µg/g	13,4 ± 0,3	5
U µg/g	4,54 ± 0,20	5
Sb µg/g	3,30 ± 0,14	5

3.3. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

A água do rio Pinheiros foi filtrada através de filtro micropore de 0,45µm e estocada em bombonas de plástico de 25L de capacidade.

O sedimento do rio Pinheiros foi dessecado em estufa à 110°C, durante uma semana. Em seguida, foi triturado em almofariz de porcelana e peneirado através de malha 200 ABNT.

3.4. ESTUDO DA DINÂMICA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DO TÓRIO PELO SEDIMENTO ("UPTAKE")

Em béqueres de 250mL, colocou-se 10 ou 50mg de sedimento e 500L de água do rio Pinheiros. Esta suspensão ficou em repouso por 15 dias para que ocorresse reidratação dos grãos de argila.

Após esse tempo, adicionou-se um traçador de ^{234}Th que teve seu pH previamente ajustado em 3, pela adição de hidróxido de amônio 4M. Os pHs finais das suspensões foram ajustados inicialmente em 4,4, 4,7, 5,4 e 6,4 com o auxílio de soluções tampões.

O processo de mistura da suspensão foi feito pelo borbulhamento de ar através de bombinhas de aquário. A períodos de tempo que estão relacionados na Tabela 3 foram pipetadas duas alíquotas. A primeira alíquota de 3 mL, foi filtrada através de dois filtros micropore de 0,45 μm , tarados, após terem sido colocados em equilíbrio com a umidade do ar durante 48 horas, numa sala com desumidificador, onde a umidade relativa do ar fica entre 60 e 65%. Assim, o filtro superior retém o sedimento, enquanto que o filtro inferior, pelo qual passa apenas a fase líquida, serve como branco durante a medida da atividade do sedimento. Da fase líquida, filtrada, também é tomada uma alíquota de 1,0mL, para a determinação da atividade do tório. A segunda alíquota de 1,0 mL serve para determinar a atividade total do tório na suspensão.

Portanto, para cada tempo de coleta foram feitas quatro medidas. A contagem dos filtros foi feita sobre um suporte de plástico após estes terem sido colocados em equilíbrio com o ar e pesados. As frações líquidas, filtrado e suspensão, foram contadas em frascos de vidro. A relação de eficiência de contagem entre essas duas geometrias é igual a um.

A perda por adsorção nas paredes dos frascos de borbulhamento, foi calculada após a lavagem das paredes dos béqueres com uma solução 1M de ácido clorídrico e contagem desta solução.

Determinadas as massas e as atividades dos três diferentes compartimentos (suspensão, sedimento e filtrado), os dados relacionados na Tabela 4 foram utilizados para a construção do Gráfico 1 onde as curvas obtidas nos pHs 4,4; 4,6; 5,4 e 6,4 mostram o comportamento do ^{234}Th em função do tempo de amostragem nas condições do laboratório.

3.5. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE AERAÇÃO NOS RESULTADOS DE K_d OBTIDOS PELO MÉTODO ESTÁTICO

Em béqueres de 1000 mL, colocou-se 50mg de sedimento e 100 mL de água do rio Pinheiros, deixando-se em equilíbrio durante 15 dias. Adicionou-se, então, 5 mL de traçador de ^{234}Th , ajustando-se o pH até 6 com solução de hidróxido de amônio 4M.

Três destas suspensões foram deixadas em repouso, três agitadas por bombas de aquário e três, por borbulhamento de nitrogênio. Após 10 dias de contato as suspensões foram filtradas através de 2 filtros de 0,45µm. O sedimento, bem como o branco foram contados como no experimento anterior, o filtrado foi contado na sua totalidade (volume completado até 100 mL) em frascos plásticos. A relação entre as eficiências de geometria de contagem foi determinada como 2,27.

Como houve evaporação da água contida nos béqueres, utilizou-se para o cálculo dos Kds a seguinte fórmula:

$$Kd = \frac{Cs}{C_{liq}} \times \frac{Vf}{Mf}$$

onde, Cs e C_{liq} são as contagens do sedimento e do filtrado e, Vf e Mf são o volume e a massa finais da suspensão.

Esses resultados estão listados na Tabela 6 e não mostram diferenças significativas, já que a variação dos Kds considerados para 9 diferentes suspensões ficou entre 2 e 3x10⁶ mL/g.

3.6. APLICAÇÃO DO TESTE DE "BATCH ESTÁTICO"

Pelo mesmo processo descrito no item 3.5, foram preparadas soluções de 10 e 50mg de sedimento em 100mL de água do rio Pinheiros. Estas suspensões foram deixadas em repouso e, ainda seguindo o mesmo procedimento, foram determinados seus Kds, nos pHs 4,4; 4,7; 5,4; 6,0 e 8,0.

A absorção do traçador nas paredes dos béqueres utilizados no método estático foi de cerca de 1%, no caso da suspensão deixada em repouso e de 2% nas suspensões agitadas por ar e nitrogênio.

Os resultados de Kd encontrados neste experimento estão relacionados na Tabela 6 e variaram de 10³ a 10⁶ mL/g.

TABELA 3

RESULTADOS DOS PARÂMETROS E INDICADORES DE QUALIDADE DAS ÁGUAS MEDIDAS PELA CETESB (1)

Parâmetros	Fevereiro	Abril	Junho
Temperatura da Amostra °C	24	21	17
pH	6,6	6,2	6,7
Oxigênio dissolvido mG/L	0,0	0,0	0,0
Fosfato total Mg/L de P	0,130	0,270	1,080

(cont...)

(cont. Tab.3)

TABELA 3

RESULTADOS DOS PARÂMETROS E INDICADORES DE QUALIDADE DAS ÁGUAS MEDIDOS PELA CETESB (1)

Parâmetros	Fevereiro	Abril	Junho
Resíduo total	261	323	529
Turbidez UNT	46	290	45
Cobre mg/L	0,03	0,07	0,07
Mercúrio mg/L	0,0002	0,0002	0,0002
Zinco mg/L	0,08	0,16	0,27
Ferro mg/L		20,9	12,9
Manganês mg	0,33	0,54	0,27
Níquel mg/L	0,03	0,06	0,05
Cloreto mg/L	29,0	17,0	27,5
Coloração	TURVA	TURVA	
Chuvas nas últimas 24 horas	NÃO	SIM	SIM
Vazão m ³ /s	66,0	150,0	

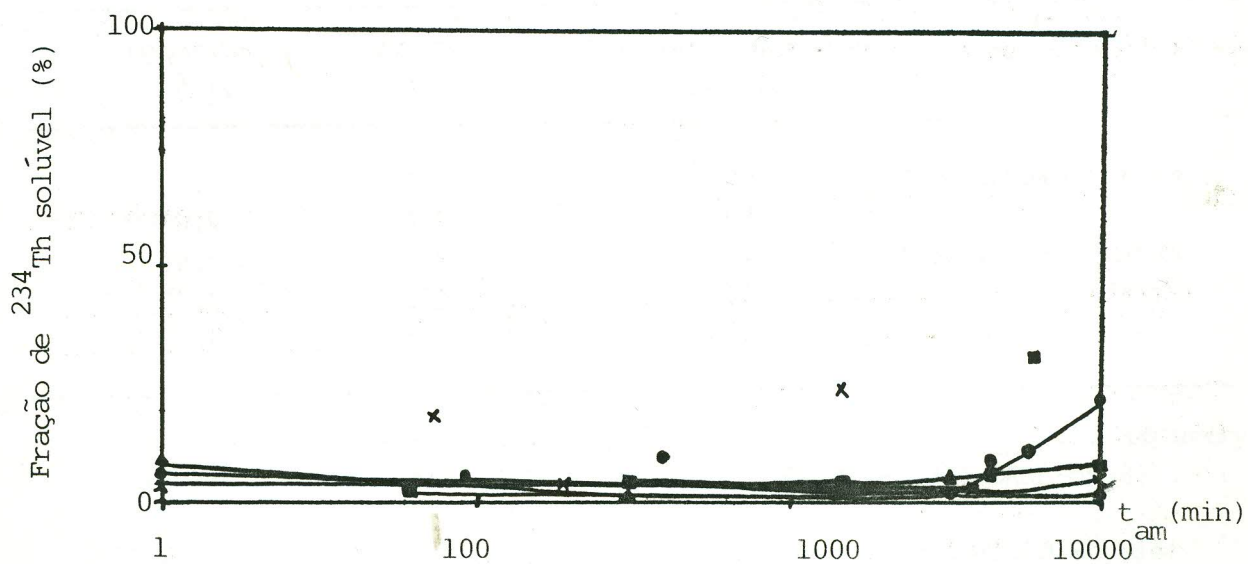


FIGURA 1 - Fração de ²³⁴Th solúvel em função do tempo de amostragem.

TABELA 4

COMPORTAMENTO DO ^{234}Th , EM CONDIÇÕES DE LABORATÓRIO, NUM SISTEMA CONTENDO ÁGUA E SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS

	Tempo (min)	pH	4,4	4,7	5,4	6,4
^{234}Th após o	%solúvel de					
	10		3,15	5,46		
	60				2,02	8,05
	72		18,34			
	90			5,69		1,23
	180		3,47			
	300				3,11	2,32
	390			8,40		
	1440		24,46		3,64	1,35
	3240			2,20		
	3780		2,07			3,46
	4320			6,82	6,22	
	tempo de amos- tagem	5760		10,18	31,30	3,02
	(min.)	10000		6,04	22,09	7,42

TABELA 5

RESULTADOS DE K_d OBTIDOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE AERAÇÃO (pH 6,0)

Condição	Massa de Sedimento (Mg)	Volume (mL)	K_d (mL/g) $\times 10^6$
Borbulhamento de Ar	60	420	2,50
	52	320	2,63
Borbulhamento de N_2 Repouso	43	370	2,51
	54	475	2,70
	47	475	3,01

TABELA 6

RESULTADOS DE Kd DETERMINADOS PELO MÉTODO ESTÁTICO EM DIFERENTES pHs

pH	Massa (mg)	Volume (mL)	Kd (mL/g)
4,4	10	100	$(137 \pm 12) \times 10^3$
4,4	50	100	$(148 \pm 12) \times 10^3$
4,7	10	100	$(474 \pm 28) \times 10^3$
4,7	50	100	$(320 \pm 25) \times 10^3$
5,4	10	100	$(747 \pm 48) \times 10^3$
6,0	50	100	$(2,56 \pm 0,09) \times 10^6$
8,0	50	100	$(2,28 \pm 0,35) \times 10^6$
8,0	10	100	$(1,76 \pm 0,16) \times 10^6$

4. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

O método descrito como "batch dinâmico", não é adequado para a determinação dos coeficientes de distribuição para o tório porque incorre em erros relativos muito grandes devido à atividade do tório presente na fase aquosa ser da mesma ordem de grandeza que o B.G. do detector utilizado. Isso concorda com as observações de DUURSMA (3).

O método mais recomendado seria o do "batch estático, onde o volume da fase líquida é medido na sua totalidade, pois os resultados obtidos por esse método concordam com aqueles relatados por CODDEL e DUGUID (2); LANGMUIR (5) e SANTSHI (6), obtidos por métodos semelhantes.

Segundo estes resultados, o tório ficaria imobilizado no sedimento do fundo do rio Pinheiros, confirmando a hipótese de JACOMINO(4) de que o grupo crítico da população exposto aos radionuclídeos produzidos pelo IPEN é constituído pelos trabalhadores que fazem a dragagem do rio Pinheiros.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) CETESB - Relatório Anual de Resultados dos Parâmetros e Indicadores de Qualidade das Águas, 1988 (comunicação pessoal).
- (2) CODDEL, R.B.; DUGUID, J.D. Transport of Radionuclides in Groundwaters. IN: TILL, J.E.; MEYER, H.R., eds Radiological Assessment U.S. Regulatory Commission, Washington, D.C. Sept 1983 NUREG/CR-3332 (ORNL-5968).
- (3) DUURSMA, E.K.; BOSCH, C.J. Theoretical, Experimental and Field Studies Concerning Diffusion of Radioisotopes in Sediments and suspended solid particules of the Sea. Neth. J. of Sea Res., (4), 359, 1970.

- (4) **JACOMINO, V.M.F.; GORDON, A.M.P.L.; VENTURINI, L.** Avaliação Radiossanitária do Sistema Aquático Sob Influência do IPEN-CNEN/SP. (trabalho a ser publicado na série Publ. IPEN).
- (5) **LANGMUIR, D.; HERMAN, J.S.** The Mobility of Thorium in Natural Waters at Low Temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, (11) 1753-1766, Nov. 1980.
- (6) **SANTSCHI, P.H.; LI, Y.H.; ADLER, D.M.; BELL, S.; NYFFELER, U.P.** The Relative Mobility of Natural (Th, Pb and Po) and Fallout (Pu, Am and Cs) Radionuclides in the Coastal Marine Environment Results from Model Ecosystems (MERL) and Narraganset Bay, Geochim. Cosmochim. Acta, 47. (2), 201-210, Feb. 1983.