



DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra e ^{228}Ra EM ÁGUAS MINERAIS DA REGIÃO DE ÁGUAS DA PRATA

JOSELENE DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre em Ciências" na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Barbara Paci Mazzilli

São Paulo
1993

**DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra e ^{228}Ra EM ÁGUAS MINERAIS DA
REGIÃO DE ÁGUAS DA PRATA**

JOSELENE DE OLIVEIRA



DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM CIÊNCIAS, NA ÁREA DE
TECNOLOGIA NUCLEAR.

Orientadora: Dra. Barbara Paci Mazzilli

SÃO PAULO

1993

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Marcos Godoy e a toda equipe de radioquímica da Coordenadoria de Proteção Radiológica Ambiental, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, pelo treinamento na determinação de rádio e pelo apoio técnico.

À Dra. Linda V.E. Caldas, chefe do Serviço de Proteção Radiológica, pela oportunidade de realização deste trabalho e por sua constante compreensão.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico CNPq, pela concessão de uma bolsa de mestrado.

Aos Srs. Jorge e Humberto, do Departamento de Turismo da Prefeitura Municipal de Águas da Prata, pelas informações fornecidas e pela colaboração nos trabalhos de coleta.

As amigas Marlene, Marina, Iara, Vanusa e Izabel pela colaboração e incentivo demonstrados.

À amiga Sandra Regina, companheira neste trabalho.

Ao Dr. Goro Hiromoto e à Dra. Brigitte Peccequillo pelas contribuições no esclarecimento de algumas dúvidas.

À amiga Adir Janete, chefe do grupo de Radioquímica do Serviço de Monitoração Ambiental, pela colaboração e estímulo.

À Dra. Barbara Mazzilli, por todo o carinho demonstrado no decorrer destes anos de trabalho, cujo espírito de disciplina e liberdade contribuíram para minha evolução. Pra você, meu especial muito obrigada e minha eterna admiração!

Aos meus pais, que com a forma mais singela de incentivo e amor colaboraram para que esta dissertação fosse concluída.

Aos amigos da "Ambiental".

**DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra e ^{228}Ra EM ÁGUAS MINERAIS DA
REGIÃO DE ÁGUAS DA PRATA**

Joselene de Oliveira

R E S U M O

As concentrações de ^{226}Ra e de ^{228}Ra foram determinadas em algumas fontes de água mineral do município de Águas da Prata.

Os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra foram determinados por coprecipitação com sulfato de bário em pH 4,5-5,0 na presença de EDTA, depois da separação de seus filhos por complexação com NTA em pH 12,5-13,0.

O ^{226}Ra foi determinado pela contagem alfa total do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$. A determinação de ^{228}Ra foi feita pela medida da atividade beta total do mesmo precipitado. Ambas as medidas foram realizadas em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixo background.

Foram observadas concentrações de até 2106 mBq/L e 23,1 mBq/L para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente.

As doses foram estimadas com o objetivo de avaliar a importância relativa destes radionuclídeos à exposição à radiação natural devida à ingestão destas águas. Baseado nas concentrações medidas, foram observadas doses equivalentes comprometidas efetivas de até $5,5 \times 10^{-1} \text{ mSv/a}$ e de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mSv/a}$ para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. Estes resultados mostram que a principal contribuição à exposição à radiação é devida ao ^{226}Ra .

DETERMINATION OF ^{226}Ra and ^{228}Ra IN MINERAL SPRING WATERS OF THE
AGUAS DA PRATA REGION

Joselene de Oliveira

A B S T R A C T

Concentration levels of ^{226}Ra and ^{228}Ra have been analysed in most of the mineral spring waters available in the Aguas da Prata region.

The ^{226}Ra and ^{228}Ra were determined by coprecipitation with barium sulphate at pH 4.5-5.0 in the presence of ethylenediamine tetraacetic acid, after separation from its daughters by complexation with NTA at pH 12.5-13.0.

The ^{226}Ra was determined by gross alpha counting of the $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ precipitate. The determination of ^{228}Ra was done by measuring the gross beta activity of the same precipitate. Both measurements were carried out in a low background gas flow proportional counter.

Concentrations up to 2106 mBq/L were observed for ^{226}Ra . For ^{228}Ra , values ranging from detection limit to 23,1mBq/L were observed.

Dose calculations were performed in order to evaluate the relative importance of such radionuclides to the radiation exposure due to the ingestion of these waters.

Based upon measured concentrations, committed effective doses up to $5.5 \times 10^{-1} \text{mSv/y}$ and $1.0 \times 10^{-2} \text{mSv/y}$ were observed for ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively. These results show that ^{226}Ra is the main contributor to radiation exposure.

ÍNDICE

	página
Capítulo 1 - Introdução	5
Capítulo 2 - Considerações gerais sobre o rádio	9
2.1. O elemento	9
2.2. Propriedades físico-químicas	12
Capítulo 3 - Descrição geral dos principais métodos analíticos para determinação de rádio	17
3.1. Espectrometria gama	17
3.2. Emanometria	19
3.3. Cintilação líquida	20
3.4. Contagem alfa e beta total	22
Capítulo 4 - Comportamento do rádio em águas subterrâneas ..	28
4.1. A geoquímica do rádio; separação do Ra de seus precursores	28
4.2. Processos físicos e químicos que explicam o comportamento do rádio em águas subterrâneas.....	30
Capítulo 5 - Parte experimental	35
5.1. Localização e descrição das fontes estudadas.....	35
5.2. Coleta e preparo das amostras	38
5.3. Descrição do procedimento experimental	45

5.4. Considerações gerais sobre a medida alfa e beta total: curva característica dos detectores proporcionais.....	47
5.5. Determinação da eficiência de contagem	49
5.5.1. Determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra	49
5.5.2. Determinação da eficiência de contagem beta do ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra	50
5.5.3. Determinação da eficiência de contagem beta do ^{228}Ra	51
5.6. Determinação da atividade do ^{226}Ra	52
5.7. Determinação da atividade do ^{228}Ra	53
5.8. Determinação do limite inferior de detecção para as medidas de ^{226}Ra e de ^{228}Ra	54
Capítulo 6 - Resultados e discussões	55
6.1. Resultados do fator de auto-absorção(fabs) e da constante k para o cálculo da concentração de ^{226}Ra	55
6.2. Resultados da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra	60
6.3. Resultados da eficiência de contagem beta do ^{226}Ra para a medida do ^{228}Ra	61
6.4. Resultados da eficiência de contagem beta total do ^{228}Ra	62
6.5. Resultados dos limites inferiores de detecção para a medida de ^{226}Ra e de ^{228}Ra	63
6.6. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas fontes de água mineral de Águas da Prata.....	64
6.7. Estimativa da dose equivalente comprometida na superfície do osso e da dose equivalente comprometida efetiva devida à ingestão das águas.....	71
6.8. Conclusões.....	73
Referências Bibliográficas.....	76

CAPÍTULO 1

1. Introdução

Nas últimas décadas, o estudo de regiões de alta radioatividade natural tem despertado muito interesse do ponto de vista de proteção radiológica. Os trabalhos desenvolvidos nesta linha de pesquisa tem tido como objetivo principal avaliar o detrimento biológico no homem decorrente de exposições prolongadas à baixas doses de radiações ionizantes, neste caso, devidas basicamente aos radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e do ^{232}Th que tem meias-vidas relativamente longas.

Nestas regiões, os teores de ^{238}U e ^{232}Th presentes no solo e em depósitos minerais são geralmente altos e através de mecanismos físicos e químicos de dissolução ou lixiviação, estes radionuclídeos são incorporados às águas subterrâneas que emergem como águas minerais radioativas.

Em vários países, as fontes de água mineral radioativa são exploradas comercialmente e são consumidas pela população que acredita que esta prática seja salutar. No entanto, estas águas industrializadas tem pouca significação no que se refere à exposição permanente dos seres humanos, pois a radioatividade presente nas águas minerais comercializadas é várias ordens de grandeza inferior àquela existente nas suas origens. Isto se deve aos processos de emissão e decaimento radioativo do ^{222}Rn , responsável pela maior parte da radioatividade das águas minerais.

Até os dias atuais foram realizados muitos trabalhos sobre a determinação de radionuclídeos naturais em água mineral e destes os mais estudados foram o ^{226}Ra , o ^{222}Rn e o ^{210}Pb . (1-7)

Embora o ^{222}Rn seja o responsável pela maior parte da radioatividade presente nas águas minerais o ^{226}Ra , devido à sua meia-vida relativamente longa (1600 anos), é um radionuclídeo muito importante sob aspectos radiológicos, principalmente quando se deseja realizar estudos da transferência de radionuclídeos naturais existentes no meio ambiente para o homem. No capítulo 2 serão apresentadas as principais características do elemento rádio.

No Estado de São Paulo, as fontes de água mineral de maior teor de radioatividade localizam-se no município de Águas da Prata e por isso, esta região foi escolhida para a realização deste trabalho.⁽⁸⁾

O município de Águas da Prata localiza-se no lado externo delimitante do maciço alcalino conhecido como Planalto de Poços de Caldas, uma das maiores intrusões alcalinas do mundo. Esta intrusão, de forma quase circular, possui uma área de 780 km², diâmetro de 30 à 36 km e altitude média de 1300m acima do nível do mar.⁽⁹⁾ Dos 780 km² que compreendem o Planalto, 330 km² pertencem ao município de Poços de Caldas, 240 km² ao de Caldas, 120 km² ao de Andradas e 90 km² ao de Águas da Prata.

Supõe-se que o planalto tenha sido formado há 80 milhões de anos por derrame e intrusão de rochas alcalinas com mais de 800 km² de extensão, que se elevaram cerca de 500m acima do substrato pré-cambriano já existente.

Após este período de formação, numerosas manifestações rochosas ocorreram, formando numerosas jazidas minerais ricas principalmente em Zr, Mo, U, Th, V, K, Mn e Fe, ao mesmo tempo em que intensas ações hidrotermais se processavam através de rochas eruptivas. As últimas manifestações desses fenômenos de hidrotermalismo apresentam-se atualmente, com o surgimento de águas sulfurosas quentes.

A figura 1 apresenta esquematicamente a região do planalto de Poços de Caldas. Nesta região, existem fontes de água mineral radioativa que apresentam composição química muito variada, podendo-se observar águas bicarbonatadas, bicarbonatadas-sulfatadas, sulfurosas e oligominerais⁽¹⁰⁾.

Dentre as fontes de água mineral radioativa de Águas da Prata, as mais radioativas são a fonte Vilela, a fonte São Bento e a fonte São Miguel, que são classificadas quanto a sua composição química como fontes oligominerais, ou seja, não apresentam um ânion dissolvido dominante e sim microquantidades de vários íons. Também em Águas da Prata localizam-se algumas fontes de água mineral radioativa bicarbonatadas como as fontes Platina e Prata Nova, que são bicarbonatadas sódicas e as fontes Prata Antiga, Prata Radioativa e Paiol, que são bicarbonatadas sódicas e sulfatadas. Uma descrição mais detalhada das fontes estudadas será dada mais adiante, no capítulo 5.

Neste estudo, realizaram-se coletas sazonais de água em várias fontes de água mineral radioativa de Águas da Prata com o objetivo de verificar se as modificações climáticas no decorrer de 1 ano provocam variações nas concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas analisadas. Finalmente, determinou-se a concentração média anual destes radionuclídeos nas águas de cada uma das fontes e avaliou-se a dose no indivíduo do público que consome as mesmas.

A metodologia analítica empregada neste trabalho permite a determinação simultânea das concentrações dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras ambientais, neste caso, particularmente aplicada à determinação de rádio em água mineral radioativa. Este estudo fornecerá resultados que serão utilizados em trabalhos complementares que visam avaliar o risco radiológico na população decorrente do consumo de águas minerais radioativas provenientes de uma região de radioatividade natural elevada.

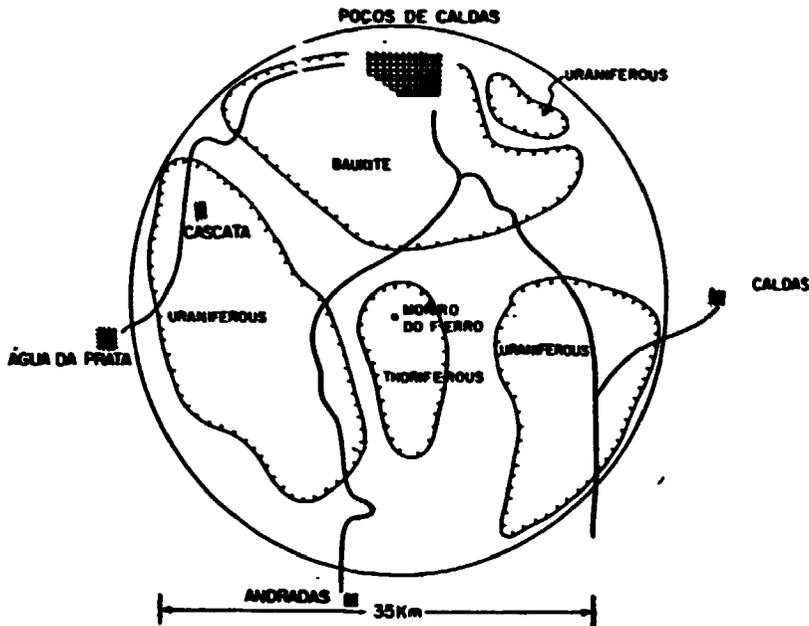


Figura 1 . O Planalto de Poços de Caldas⁽⁹⁾

O método escolhido é baseado na separação radioquímica do ^{226}Ra e do ^{228}Ra por coprecipitação com sulfato de bário seguida das respectivas contagens alfa e beta total. Este procedimento é adequado para a medida de amostras ambientais, nas quais as concentrações dos radionuclídeos estudados são na maior parte das vezes baixas. Além disso, a técnica selecionada é muito conveniente porque ainda permite a separação sequencial de ^{210}Pb nas mesmas amostras.

A medida alfa e beta total apresenta algumas vantagens em relação a outras metodologias utilizadas para se quantificar rádio, como por exemplo, a espectrometria gama e a emanometria. Na espectrometria gama do rádio, o limite de detecção é muito alto para amostras ambientais e a análise do espectro gama obtido é complicada quando estão presentes na amostra outros radionuclídeos naturais como ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th e seus descendentes. Já a emanometria, apesar de ser uma técnica mais sensível para ^{226}Ra , apresenta a desvantagem de não se poder medir simultaneamente o ^{228}Ra . Algumas das metodologias analíticas mais comumente empregadas para se determinar rádio são descritas com maiores detalhes no capítulo 3.

CAPÍTULO 2

2. Considerações gerais sobre o Rádío

2.1. O elemento

O rádío é o elemento de número atômico 88 na tabela periódica, pertencendo ao grupo IIA dos metais alcalino terrosos. Já foram identificados vinte e cinco isótopos de rádío com números de massa compreendidos entre 206 e 230, mas os isótopos mais abundantes na natureza são o ^{226}Ra , um emissor alfa com meia-vida de 1620 anos e o ^{228}Ra , um emissor beta com meia-vida de 5,8 anos⁽¹¹⁾. Estes nuclídeos são produtos de decaimento das séries naturais do ^{238}U e ^{232}Th , respectivamente, e são os isótopos de rádío de maior toxicidade do ponto de vista radiológico devido às suas meia-vidas relativamente longas. Este nuclídeo quando ingerido ou inalado apresenta um comportamento metabólico similar ao do cálcio, sendo em grande parte assimilado pelos ossos (70% da quantidade incorporada) e os restantes 30% distribuídos uniformemente nos tecidos moles.⁽¹²⁾

Além do ^{226}Ra e do ^{228}Ra , ocorrem naturalmente outros dois isótopos de rádío que são emissores alfa, o ^{223}Ra com meia-vida de 11,2 dias e o ^{224}Ra com meia-vida de 3,6 dias. O ^{223}Ra é um membro da série do ^{235}U e o ^{224}Ra é um membro da série do ^{232}Th . Os esquemas de decaimento radioativo das séries naturais do ^{232}Th , ^{235}U e do ^{238}U são apresentados nas figuras 2, 3 e 4, respectivamente.

2.2. Propriedades físico-químicas (14,15)

O rádio é um elemento alcalino terroso com propriedades químicas muito semelhantes às do bário. O elemento apresenta em solução apenas o estado de oxidação +2 e devido ao seu caráter altamente básico, o íon divalente não é facilmente complexado. A maior parte dos compostos de rádio são sais brancos quando recentemente preparados, tornando-se amarelados e finalmente acinzentados com o tempo por causa da auto-decomposição ocasionada pela emissão alfa.

Os cloretos, brometos e nitratos de rádio são solúveis em água, mas suas solubilidades decrescem com o aumento da concentração do respectivo ácido mineral. O cloreto de rádio e o brometo são menos solúveis que os correspondentes sais de bário e o nitrato de rádio é mais solúvel que o nitrato de bário. Estes compostos são utilizados em métodos de precipitação para separação de bário e rádio. O hidróxido de rádio é o mais solúvel dos hidróxidos dos metais alcalino-terrosos e mais básico que o hidróxido de bário. É mais solúvel que os hidróxidos de actínio e de tório e pode ser separado destes elementos por precipitação com hidróxido de amônio.

O rádio forma vários tipos de compostos insolúveis. Os mais conhecidos são apresentados na tabela 1. Além destes apresentados, os fosfatos, oxalatos e sulfatos de rádio também coprecipitam com os correspondentes sais de bário.

Muitos dos compostos de rádio são mais insolúveis que os correspondentes sais de bário e concentram-se no precipitado formado de misturas de bário-rádio. Uma exceção é o carbonato de rádio, que é mais solúvel que o carbonato de bário e concentra-se na fração solúvel quando presente numa mistura de carbonatos de bário e rádio.

O rádio coprecipita com a maioria dos compostos de bário, o que ocorre em menor extensão com compostos de estrôncio e

chumbo.

O sulfato de rádio é o mais insolúvel dos sulfatos de metais alcalino-terrosos e provavelmente o composto de rádio mais insolúvel que se conhece. Sua solubilidade é $2,1 \times 10^{-4}$ g/100 mL de água. Por este motivo, a precipitação como sulfato é a mais comum para se recuperar rádio, particularmente com a adição de carregador de bário. A precipitação é feita pela adição de ácido sulfúrico diluído à solução que contém rádio.

O sulfato de bário é um carregador excelente para rádio, adsorvendo-o exatamente quando os cristais de sulfato de bário são formados na precipitação. Imediatamente, uma parte do rádio adsorvido pode ser removida por lavagem dos cristais, mas decorrido um curto espaço de tempo, o rádio é definitivamente incorporado ao retículo cristalino. A partir deste instante, a migração do rádio dentro do retículo cristalino do sulfato de bário continua lentamente enquanto cristais isomorfos mistos são formados.

O sulfato de rádio pode ser desidratado completamente por aquecimento em ar seco à 300°C . O composto é solúvel em ácido sulfúrico concentrado, mas precipita com a diluição do ácido. Pode ser convertido em carbonato de rádio por fusão com carbonato de sódio, sendo os carbonatos de bário e rádio solúveis em ácidos minerais diluídos. O sulfato de bário apresenta uma grande capacidade de adsorver isótopos de radônio, sendo muito útil na contagem de amostras. Devido a sua grande insolubilidade, o sulfato de rádio é o composto de rádio que oferece menor risco biológico. Ele é largamente empregado na preparação de padrões de rádio.

O rádio também é coprecipitado com sulfato de estrôncio de modo muito similar à do sulfato de bário, embora não tão efetivamente quanto com o BaSO_4 . O sulfato de chumbo é um carregador razoavelmente bom para rádio, enquanto a coprecipitação de rádio com sulfato de cálcio é muito pequena.

O rádio, dentre os metais alcalino terrosos, é o elemento que têm a menor tendência de formar íons complexos. Alguns complexos de rádio são apresentados na tabela 2. Os complexos estão listados na ordem decrescente de estabilidade. Em todos os casos, o rádio se encontra na proporção 1:1 metal para agente complexante. A força dos vários complexos foi determinada pela medida da distribuição do rádio presente na solução com e sem agente complexante numa resina catiônica Dowex 50.

Também são apresentadas na tabela 2 as constantes de formação para alguns complexos de bário, determinadas nas mesmas condições que aquelas usadas para rádio.

Um composto aniônico de rádio $[\text{RaA}]^{-2}$ com o sal etilenodiaminotetraacetato dissódico (EDTA) é formado na faixa de pH 5,5 à 6,9. O complexo não se forma abaixo do pH 4,5, enquanto na faixa de pH 7,0-8,0 íons de rádio não livres podem ser detectados na solução.

O complexo aniônico com nitrilotriacetato $[\text{RaX}]^{-}$ é formado na faixa de pH 6,0 à 8,0.

A grande estabilidade do complexo de bário com EDTA tem sido usada para a separação fracionada de bário e rádio por troca iônica e por precipitação fracionada com HCl depois de dissolver a mistura dos sulfatos em uma solução de EDTA dissódico em meio amoniacal.

Tabela 1. Compostos insolúveis de rádio⁽¹⁵⁾

REAGENTE	PRECIPITADO	SOLUBILIDADE EM ÁGUA	SOLUBILIDADE EM OUTROS REAGENTES
SO_4^{-2}	RaSO_4	$2,1 \times 10^{-4} \text{ g/100g (20}^\circ\text{C)}$ kps= $4,25 \times 10^{-11}$, MENOS SOLÚVEL QUE BaSO_4	INSOLÚVEL EM ÁCIDOS DILUÍDOS, SOLÚVEL EM H_2SO_4 CONCENTRADO, CONVERTIDO EM RaCO_3 POR FUSÃO COM Na_2CO_3
CrO_4^{-2}	RaCrO_4	MUITO INSOLÚVEL, MENOS SOLÚVEL QUE BaCrO_4	SOLÚVEL EM ÁCIDOS FORTES (>1N), INSOLÚVEL À QUENTE, EM SOLUÇÃO DILUÍDA DE Na_2CO_3
CO_3^{-2}	RaCO_3	INSOLÚVEL, MAIS SOLÚVEL QUE BaCO_3	SOLÚVEL EM ÁCIDOS DILUÍDOS, MAIS SOLÚVEL QUE BaCO_3 EM SOLUÇÃO CONCENTRADA DE $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
IO_3^-	$\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$	0,176 g/L à 0°C 0,437 g/L à 25°C 1,244 g/L à 78°C 1,705 g/L à 100°C	
BeF_4^{-2}	RaBeF_4	MENOS SOLÚVEL QUE BaBeF_4	
NO_3^-	$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	13,9 g/100g	INSOLÚVEL EM HNO_3 80%

Tabela 2. Complexos de rádio com alguns agentes complexantes. ⁽¹⁵⁾

AGENTE COMPLEXANTE	Log K		FORÇA IÔNICA
	RÁDIO	BÁRIO	
ÁCIDO ETILENODIAMINO-TETRAACÉTICO (EDTA)	7,12	7,69	—
ÁCIDO NITRILOTRIA-CÉTICO (NTA)	5,75	6,17	—
ÁCIDO CÍTRICO	2,36	2,54	0,16
ÁCIDO SULFOSALICÍLICO	1,90	—	0,16
ÁCIDO OXÁLICO	1,8	—	0,16

CAPÍTULO 3

3. Descrição geral dos principais métodos analíticos para determinação de rádio

3.1. Espectrometria gama⁽¹⁶⁾

A medida da atividade dos principais isótopos de rádio por espectrometria gama é uma tarefa bastante complexa. O problema maior reside no fato de o ^{226}Ra não ser o único radionuclídeo emissor gama presente na amostra e estar sempre acompanhado pelos filhos de meia-vida curta ^{214}Pb e ^{214}Bi que decaem originando um espectro gama bastante complexo.

Além do mais, em amostras ambientais o rádio é normalmente acompanhado por outros isótopos das três séries de decaimento naturais, a saber:

* Série do ^{238}U : ^{234}Th , ^{234}Pa , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{214}Pb ,
 ^{214}Bi , ^{210}Pb .

* Série do ^{235}U : ^{235}U , ^{231}Pa , ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn , ^{211}Pb , ^{211}Bi .

* Série do ^{232}Th : ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{212}Pb ,
 ^{212}Bi , ^{208}Tl .

O ^{226}Ra emite uma única linha mensurável em 186 keV com intensidade de 4%. Esta linha, entretanto, sofre a interferência do pico de 185,7 keV do ^{235}U . Como a diferença entre os dois picos é de apenas 0,5 keV, eles não podem ser separados mesmo por detectores de Ge hiperpuros. Essa linha só pode, portanto, ser utilizada quando o rádio presente na amostra for separado por algum processamento químico, como é o caso da coprecipitação com o sulfato de bário.

A linha de 609 keV do ^{214}Bi , produto de decaimento do ^{226}Ra , é bastante seletiva pois não existe nenhum outro pico nas proximidades que pertença a algum radionuclídeo das séries naturais. Além disso, essa linha apresenta uma intensidade bastante acentuada, de 45%.

A análise do ^{226}Ra pode, portanto, ser feita a partir da medida da linha de 609 keV do ^{214}Bi desde que o equilíbrio radioativo entre o ^{226}Ra e seus produtos de decaimento não tenha sido alterado pela emissão do ^{222}Rn . Para amostras sólidas, nas quais 80% do ^{222}Rn em equilíbrio fica retido na própria amostra, a medida pode ser realizada com resultados satisfatórios 20 dias após a amostra ter sido vedada convenientemente.

Uma outra possibilidade de se analisar o ^{226}Ra por espectrometria gama é através do pico de 352 keV e 295 keV do ^{214}Pb . A linha emitida pelo ^{214}Pb em 352 keV apresenta uma taxa de emissão de 35,8%. Embora o ^{211}Bi apresente uma linha em 351 keV, a sua contribuição pode ser avaliada e subtraída por meio da medida do pico de 270 keV do ^{223}Ra .

Finalmente, as linhas de emissão de 1120 keV (14% de intensidade) e de 1764 keV (16,1% de intensidade) do ^{214}Bi podem também ser utilizadas embora a queda na eficiência do detector em função da energia aumente o erro envolvido na medida, especialmente para amostras ambientais.

A análise de ^{228}Ra por meio da espectrometria gama é geralmente obtida pela medida da linha de 911 keV do ^{228}Ac , que tem intensidade de 27,7%. Contudo, quando o rádio presente na amostra se encontra em equilíbrio radioativo com os filhos, a atividade do ^{228}Ra também pode ser determinada pela média da medida das atividades do ^{212}Pb (238,6 keV; 44,6%), ^{208}Tl (583,2 keV; 84,2%) e do ^{228}Ac .

Alguns limites inferiores de detecção típicos deste método são maiores que 3 Bq/L para a medida da atividade gama de ^{226}Ra e cerca de 0,6 Bq/L para ^{228}Ra , altos para a medida de

amostras ambientais como as águas minerais radioativas. Estes limites foram determinados para um volume de 850 mL de água em frasco tipo Marineli e são relativos a um tempo de medida de 120.000 s em um detector de Ge hiperpuro com 20% de eficiência⁽¹⁷⁾.

3.2. Emanometria

A técnica de emanção de radônio, mais conhecida como método de Lucas, consiste na determinação do ^{226}Ra indiretamente através de seu descendente imediato ^{222}Rn . Neste método, os gases originariamente dissolvidos na água são transferidos para uma câmara de cintilação do tipo "Lucas", através da desgaseificação da amostra de água pelo borbulhamento de um gás de arraste (hélio ou argônio). O gás é purificado para eliminação da umidade e do CO_2 e o ^{222}Rn fica retido numa armadilha de carvão ativo, esfriada a uma temperatura de -76°C .^(18 e 20)

As câmaras de "Lucas" consistem em recipientes cilíndricos que são revestidos internamente por uma fina camada de sulfeto de zinco ativado com prata, composto luminescente que tem a propriedade de emitir fótons no espectro de luz visível e ultra-violeta por interação com as partículas alfa. A atividade alfa é medida colocando-se a janela da câmara em contato com o fotocátodo de um tubo fotomultiplicador conectado a um sistema eletrônico de contagem.

Para análise de ^{226}Ra , adiciona-se à 1L de amostra de água cerca de 20 mg de carregador de bário e 100 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. O rádio é coprecipitado com BaSO_4 e este precipitado é redissolvido em EDTA/ NH_4OH (pH \approx 13) e colocado em um borbulhador para o crescimento do ^{222}Rn . Após 8 dias, o ^{222}Rn é transferido para uma câmara de Lucas que é medida para a determinação da atividade alfa total.

A emanção é um método muito sensível para ^{226}Ra (o limite inferior de detecção para ^{226}Ra encontrado neste método é 3,7 mBq/L)⁽¹⁹⁾ e como o ^{222}Rn é o único elemento gasoso da série

do ^{238}U , não há possibilidade de interferência de outros elementos radioativos. A eventual interferência dos outros dois isótopos de radônio, ^{220}Rn (meia vida de 54 s) e ^{219}Rn (meia vida de 3,92 s) fica eliminada por serem as suas meias vidas extremamente curtas quando comparadas com o intervalo de tempo entre a separação dos gases da amostra e a contagem.

3.3. Cintilação Líquida

O método que utiliza detectores líquidos de cintilação baseia-se na dissolução ou dispersão homogênea da amostra, cuja concentração de rádio e descendentes se deseja determinar, em uma solução cintiladora constituída por um ou mais solutos fluorescentes dissolvidos em um solvente orgânico, de modo que as partículas da amostra fiquem completamente imersas no meio detector. A energia da radiação ionizante é cedida às moléculas de soluto e solvente, provocando a ionização e a excitação de seus átomos que emitem fótons. Estes fótons são acelerados e multiplicados progressivamente em um tubo fotomultiplicador, produzindo um pulso no sistema eletrônico de registro associado a um espectrômetro de cintilação líquida. A amplitude desse pulso é proporcional ao número de fotoelétrons que lhe deu origem, ou seja, no caso da medida de partículas α e β , à energia dessas partículas. Esses detectores são utilizados em conjunção com espectrômetros, que analisam e discriminam os pulsos gerados na medida.

A técnica de cintilação líquida apresenta as vantagens da simplicidade do preparo das amostras e a ausência dos problemas de auto-absorção para emissores beta de baixa energia (porque praticamente se obtém uma geometria 4π) quando comparado com os métodos que se baseiam na contagem de um precipitado, como é o caso da contagem beta total. Além disso, o método possui alta eficiência de detecção de partículas α e β , pois a transferência linear de energia no material cintilador é elevada. Essas qualidades fazem da cintilação líquida um método muito atrativo para a contagem de ^{226}Ra e/ou seus filhos, uma vez que as radiações α e β predominam no decaimento radioativo do rádio.

Contudo, a espectrometria alfa por meio de cintilação líquida tem seu uso limitado devido a pobre resolução de energia dos espectrômetros comerciais, especialmente construídos para a contagem beta. Além do mais, há o problema de supressão de fótons ("quenching"), que ocasiona uma diminuição na altura de pulso referente às partículas alfa, deslocando sua posição no espectro e tornando muito difícil sua identificação. Outro fator limitante desta técnica é a radiação de fundo, geralmente bem mais alta que nos detectores de barreira de superfície.

Existem várias maneiras de determinar rádio pela técnica de cintilação líquida. A mais simples delas consiste em adicionar a amostra diretamente na solução cintiladora, homogeneizá-la e contá-la num espectrômetro de cintilação líquida. Este método é rápido, simples e barato, apesar da resolução/identificação da energia ser pobre, haver pouco controle no grau de "quenching" e a radiação de fundo ser alta e variável. Além disso, geralmente não é possível separar os pulsos produzidos por α , β e γ por energia e deste modo, se outros radionuclídeos como U, Th e filhos estiverem presentes, estes podem interferir. Mesmo assim, em alguns casos os resultados podem ser obtidos por aproximação. Alguns limites inferiores de detecção típicos para este método variam de 0,02 à 3,7 Bq/L de amostra⁽²¹⁾ que podem ser considerados altos para amostras ambientais que não sofreram nenhum tratamento físico-químico como, por exemplo, pré-concentração ou precipitação.

Uma outra maneira e a mais comumente empregada para determinar ^{226}Ra por cintilação líquida é através do descendente ^{222}Rn , que apresenta a vantagem da alta solubilidade do gás radônio no tolueno ou outros solventes orgânicos similares. Construindo-se curvas de variação da taxa de contagem em função do tempo torna-se possível determinar a concentração de ^{222}Rn e, conseqüentemente, a de ^{226}Ra .

Após a transferência da amostra que contém radônio para o cintilador líquido, aguarda-se geralmente um período de cerca de 3 à 4 horas para que ^{222}Rn e os filhos entrem em equilíbrio

radioativo. Em alguns casos, o radônio tem sido transferido na forma gasosa para o tolueno ou outra solução cintiladora. Os limites inferiores de detecção deste método encontram-se na faixa de 0,01 à 0,04 Bq/L de amostra e a exatidão foi estimada entre $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$.^(22 e 23)

É preciso ressaltar que assim como nos casos em que a amostra foi adicionada diretamente ao cintilador e em todos os procedimentos citados anteriormente, amostras padrões são utilizadas para a calibração do sistema de medida.

3.4. Contagem alfa e beta total⁽²⁵⁾

A metodologia que utiliza a contagem alfa e beta total para a determinação dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra foi escolhida para desenvolver este trabalho que tem por objetivos principais quantificar estes radionuclídeos em amostras ambientais, nas quais os mesmos estão presentes, na maior parte das vezes, em concentrações muito baixas ou como traços. Esta técnica é vantajosa pois apresenta como características principais uma baixa radiação de fundo e conseqüentemente, um limite inferior de detecção também muito baixo. Além disso, havia o motivo da disponibilidade de um detector proporcional de fluxo gasoso no laboratório no qual esta pesquisa foi realizada.

A análise sequencial dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra engloba desde o pré-tratamento das matrizes líquidas até a determinação do rendimento químico do método que é baseado na separação destes radionuclídeos por coprecipitação com sulfato de bário, seguida das contagens alfa e beta total de ambos. Esta última etapa envolve também a calibração do detector proporcional de fluxo gasoso. O procedimento analítico permite a separação radioquímica do ^{226}Ra e do ^{228}Ra de outros radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th , presentes em matrizes ambientais como a água mineral, por exemplo. A técnica ainda apresenta a vantagem de eliminar cátions interferentes de elementos químicos estáveis

como o Al(III), o Fe(III), o Ca(II), o Mg(II) e o Sr(II).

O detector utilizado na medida das atividades alfa e beta total é do tipo proporcional de fluxo gasoso com baixo background (sistema de anti-coincidência). As partículas carregadas, alfa e beta, interagem com o meio gasoso por fenômenos como a excitação e/ou a ionização das moléculas de gás (mistura argônio-metano), ao qual é aplicada alta tensão ocasionando a formação de ions responsáveis pela produção de um sinal elétrico a ser desenvolvido na saída do detector. Assim, como a detecção baseia-se na multiplicação dos pares de ions formados pela passagem de radiação através do gás e esta multiplicação é constante para uma mesma condição de operação, a proporcionalidade entre a energia da radiação cedida ao meio de detecção e a amplitude do pulso resultante é mantida.

Como já foi dito anteriormente, a determinação de ^{226}Ra por meio da atividade alfa total baseia-se na medida de um precipitado contendo rádio, geralmente $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$.

Os três isótopos de rádio emissores alfa ^{226}Ra , ^{223}Ra e ^{224}Ra apresentam meias-vidas bastante diferentes. Esses isótopos podem ser identificados pela taxa de crescimento de seus filhos no precipitado. A atividade do ^{226}Ra aumenta numa proporção equivalente à meia-vida do ^{222}Rn (3,8 dias). A atividade do ^{223}Ra aumenta rapidamente e decresce com a meia-vida de 11,4 dias. No caso do ^{224}Ra , o isótopo e seus dois primeiros filhos atingem a saturação em poucos segundos e a atividade passa então a decrescer lentamente, enquanto que ^{212}Pb cresce com uma meia-vida de 10,6 horas e o ^{224}Ra decai com uma meia-vida de 3,64 dias (figura 5).⁽²⁴⁾

É aconselhável realizar a medida de ^{226}Ra em amostras ambientais após 21 dias de crescimento. Após este tempo, a contribuição do ^{224}Ra e do ^{223}Ra é praticamente nula, enquanto que atingidas mais de 5 meias-vidas do ^{222}Rn , obtém-se cerca de 95% do equilíbrio radioativo.

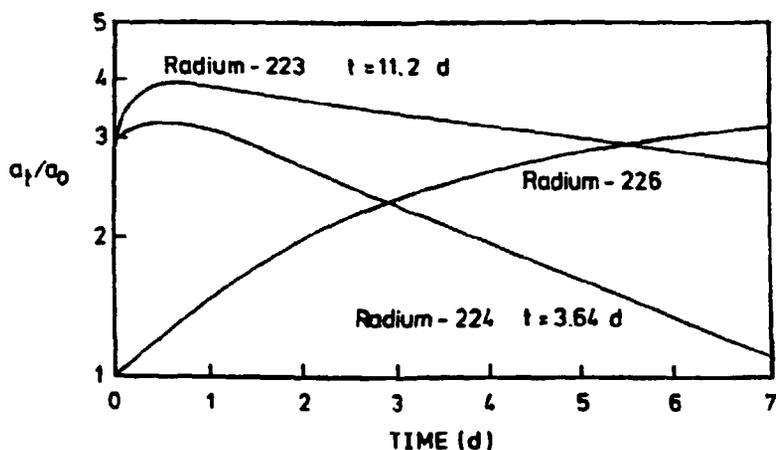


Figura 5. Crescimento da atividade alfa dos isótopos de rádioio. a_t/a_0 é a razão entre a atividade alfa total (rádio e filhos) no tempo t (a_t) e a atividade inicial(a_0).

A concentração de ^{226}Ra a partir da medida da atividade alfa total pode ser expressa pela seguinte equação:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{\text{Rn} - \text{Bg}}{60 \cdot \text{RQ} \cdot \text{EF} \cdot \text{fabs} \cdot [1 + 3(1 - e^{-\lambda t})] \cdot Q}$$

onde:

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade de ^{226}Ra , em Bq/L.

Rn = taxa de contagem alfa total da amostra (cpm).

Bg = background alfa (cpm).

RQ = rendimento químico.

EF = eficiência de contagem alfa (cps/dps).

Q = quantidade de amostra, em litros.

fabs = coeficiente de auto-absorção do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$.

$\lambda^{222}\text{Rn} = 0,181 \text{ d}^{-1}$.

t = tempo desde a precipitação até a contagem (dias).

$[1 + 3(1 - e^{-\lambda t})]$ = fração de crescimento.

Os fatores de auto-absorção para o ^{226}Ra e seus produtos de decaimento dependem da energia das diferentes partículas alfa envolvidas : 4,8 MeV para ^{226}Ra , 5,5 MeV para o ^{222}Rn , 6,0 MeV para o ^{218}Po e 7,7 MeV para o ^{214}Po .

Na equação acima considerou-se que esses fatores são iguais. Na prática, entretanto, é conveniente determinar os valores dos coeficientes de auto-absorção experimentalmente construindo-se curvas de auto-absorção para diversas espessuras de amostras padrões de ^{226}Ra desde o tempo zero de crescimento até atingir-se o equilíbrio radioativo entre os filhos no precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$.

Para um tempo de crescimento entre 0,5 dias e 1 mês a atividade alfa total presente na amostra é obtida pela seguinte expressão: ⁽²⁶⁾

$$A_T = A(^{226}\text{Ra}) + A(^{222}\text{Rn}) + A(^{218}\text{Po}) + A(^{214}\text{Po})$$

entretanto, no equilíbrio

$$A(^{222}\text{Rn}) = A(^{218}\text{Po}) = A(^{214}\text{Po})$$

$$A(^{222}\text{Rn}) = A(^{226}\text{Ra}) \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

onde t = tempo decorrido desde a precipitação do $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ e a contagem.

A taxa de contagem para cada radionuclídeo é dada pela equação:

$$\text{Rn} = 60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot \text{fabs} \cdot A$$

Deste modo, a taxa de contagem alfa total pode ser deduzida obtendo-se:

$$\text{Rn}_T = \text{Rn}(^{226}\text{Ra}) + \text{Rn}(^{222}\text{Rn}) + \text{Rn}(^{218}\text{Po}) + \text{Rn}(^{214}\text{Po})$$

$$\begin{aligned} \text{Rn}_T = & 60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot A(^{226}\text{Ra}) \cdot \text{fabs}(^{226}\text{Ra}) + 60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot \text{fabs}(^{222}\text{Rn}) \cdot \\ & A(^{226}\text{Ra}) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + 60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot \text{fabs}(^{218}\text{Po}) \cdot A(^{226}\text{Ra}) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + \\ & 60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot \text{fabs}(^{214}\text{Po}) \cdot A(^{226}\text{Ra}) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \end{aligned}$$

$$\text{Rn}_T = 60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot A(^{226}\text{Ra}) \cdot [\text{fabs}(^{226}\text{Ra}) + \text{fabs}(^{222}\text{Rn}) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + \text{fabs}(^{218}\text{Po}) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + \text{fabs}(^{214}\text{Po}) \cdot (1 - e^{-\lambda t})]$$

ou

$$\text{Rn}_T = 60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot A(^{226}\text{Ra}) \cdot \text{fabs}(^{226}\text{Ra}) \cdot [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]$$

onde

$$k = \frac{\text{fabs}(^{222}\text{Rn}) + \text{fabs}(^{218}\text{Po}) + \text{fabs}(^{214}\text{Po})}{\text{fabs}(^{226}\text{Ra})}$$

Entretanto, os fatores de auto-absorção para o ^{226}Ra e seus produtos de decaimento não podem ser considerados como tendo exatamente o mesmo valor ($k=3$), pois como já foi dito anteriormente, as energias das partículas alfa correspondentes são bastante diferentes.

A equação que fornece a taxa de contagem alfa total pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\text{Rn}}{60 \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot A(^{226}\text{Ra})} = \text{fabs}(^{226}\text{Ra}) + k \cdot \text{fabs}(^{226}\text{Ra}) \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

que pode ser considerada uma reta cujo coeficiente linear é $\text{fabs}(^{226}\text{Ra})$ e cujo coeficiente angular é $k \cdot \text{fabs}(^{226}\text{Ra})$.

Desta maneira, preparando-se um padrão de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ e contando-se o precipitado em intervalos de tempo perfeitamente conhecidos desde a data da precipitação até o equilíbrio, pode-se determinar os valores de k e de $\text{fabs}(^{226}\text{Ra})$ construindo-se uma curva de $[\text{Rn}/60 \cdot \text{RQ} \cdot \text{EF} \cdot A(^{226}\text{Ra})]$ em função de $[1 - e^{-0,181t}]$.

Uma vez determinados estes parâmetros, a expressão que fornece a atividade de ^{226}Ra na amostra a partir da medida alfa total é:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{\text{Rn} - \text{Bg}}{60 \cdot \text{RQ} \cdot \text{EF} \cdot \text{fabs}(^{226}\text{Ra}) \cdot [1 + k(1 - e^{-\lambda t})] \cdot Q}$$

A determinação de ^{228}Ra pode ser realizada pela medida beta total do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ e é relativa à contagem do ^{228}Ac , seu descendente imediato. Os possíveis elementos

interferentes são os isótopos de rádio emissores alfa e os produtos de decaimento do ^{226}Ra , principalmente os que são emissores beta : ^{214}Bi e ^{214}Pb .

A escolha do tempo de espera para a contagem das amostras é de importância fundamental, porque deve considerar o equilíbrio entre o radionuclídeo estudado e seus descendentes. Neste caso, a amostra de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ pode ser medida a partir de 21 dias da data de precipitação, tempo necessário para que ^{226}Ra entre em equilíbrio radioativo com seus filhos, para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa ^{223}Ra e ^{224}Ra sejam nulas e suficiente para que o equilíbrio $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$ seja igualmente atingido.

A concentração de ^{228}Ra a partir da medida da atividade beta total do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ pode ser obtida pela expressão:

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{\text{Rn} - \text{Bg}}{60 \cdot \text{RQ} \cdot \text{EF}\beta(^{228}\text{Ra}) \cdot \text{Q}} - \frac{\text{EF}\beta(^{226}\text{Ra}) \cdot A(^{226}\text{Ra})}{\text{EF}\beta(^{228}\text{Ra})}$$

onde:

$A(^{228}\text{Ra})$ = atividade do ^{228}Ra , em Bq/L.

Rn = taxa de contagem beta total obtida (cpm).

Bg = background beta (cpm).

RQ = rendimento químico.

$\text{EF}\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$, (cps/dps).

$\text{EF}\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$, (cps/dps).

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq/L.

Q = quantidade de amostra, em litros.

Os limites inferiores de detecção para ^{226}Ra e ^{228}Ra determinados experimentalmente por meio da medida alfa e beta total de um precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, bem como a maneira pela qual estes foram calculados serão apresentados nos capítulos 5 e 6 deste trabalho.

CAPÍTULO 4

4. Comportamento do rádio em águas subterrâneas

4.1. A geoquímica do rádio: separação do Ra de seus precursores

O rádio raramente ocorre sozinho e como regra é gerado pelo decaimento do urânio e do tório. Assim, todos os minerais e rochas que contêm isótopos naturais de U e Th apresentam quantidades mensuráveis de rádio dependendo da quantidade dos elementos precursores inicialmente presentes nestes minerais.

O comportamento geoquímico do rádio depende do isótopo e da escala de tempo de interesse. Deste modo, nos minerais em que o rádio ocorre independentemente do urânio, praticamente todo o ^{226}Ra , que é o isótopo de meia-vida mais longa (1600 anos), terá decaído depois de aproximadamente 16.000 anos. Sob o ponto de vista geológico, este é um intervalo de tempo muito curto.

Como a fração natural de ^{235}U é somente 0,71% comparada com 99,28% de ^{238}U , a quantidade de ^{223}Ra (meia-vida de 11,7 dias) gerada pelo urânio é negligenciável comparada com a de ^{226}Ra .

Quando o local onde ocorrem minerais e rochas que contenham urânio não sofre nenhum processo de separação geológica num período de 10.000 anos, o comportamento geoquímico do ^{226}Ra é totalmente governado pelo seu precursor ^{230}Th . Se houver alguma alteração no local num intervalo de tempo menor que 50 anos, pode-se afirmar que o ^{228}Ra não está em equilíbrio radioativo com seu pai o ^{232}Th . Contudo, na natureza mesmo os equilíbrios que ocorrem em intervalos de tempo curtos podem não ser atingidos, devido à lixiviação preferencial do rádio ou do tório, ou devido

aos processos de enriquecimento do urânio. Isto acontece principalmente em rochas vulcânicas recentemente formadas, em rochas modificadas por efeito de intemperismo, na água natural, em sedimentos e na biosfera onde houve separação do isótopo de rádio de seus progenitores⁽²⁷⁾.

Como já foi dito no capítulo 2 deste trabalho, o rádio possui propriedades químicas similares às dos outros elementos alcalino-terrosos do grupo IIA, ao qual pertence. Apesar disso, por causa da sua baixa abundância natural de $\approx 10^{-12}$ g/L na água de superfície, os sais de rádio raramente atingem seu produto de solubilidade. Devido a este fato, as reações químicas mais importantes que governam o comportamento do rádio são as de adsorção em superfícies ativas e a coprecipitação com sais de cálcio e bário.

Pela mesma razão, sabe-se que a proporção natural de rádio nas rochas é cerca de 10^{-12} g/g. O rádio é um elemento litófilo, ou seja, não forma minerais próprios, mas está muito disperso e substitui outros elementos em minerais recentemente formados.

Embora a concentração de rádio nas rochas seja muito baixa, alguns estudos mostram que os filhos do rádio estão mais concentrados em microfraturas e ao longo dos grãos.⁽²⁸⁾ A primeira etapa de separação do rádio da rocha que contém urânio é devida ao fato do Ra^{+2} ser um cátion grande ($1,4 \text{ \AA}$) em relação ao U^{+4} ($1,04 \text{ \AA}$), que é metaestável na estrutura de minerais como a uraninita e a cofinita. A perda de rádio ocorre provavelmente por difusão através do mineral hospedeiro para a camada de água, ficando finalmente adsorvido na superfície do grão em contato com a solução. Aparentemente, o átomo de recuo que é emitido no decaimento alfa permite um aumento da mobilidade dos filhos e aumenta o processo de difusão do Ra^{+2} no sólido⁽²⁹⁾.

O Ra^{+2} é moderadamente solúvel na água natural, mas a presença de um alto teor de sulfato favorece sua remoção da água a partir da formação de cristais mistos de $Ba(Ra)SO_4$ ou ainda, em

águas com muito CO_2 , o rádio é removido como $(\text{M,Ra})\text{CO}_3$. Concentrações elevadas de sulfato podem ocasionar a formação de RaSO_4 , mas raramente a quantidade de Ra^{+2} é suficiente para que o limite de solubilidade seja alcançado.

A solubilidade do rádio quase não depende das espécies aniônicas presentes na solução e sabe-se que o rádio pode formar complexos com sulfato, mas não com carbonato⁽³⁰⁾. A solubilidade do urânio é mais influenciada pela presença de alguns ânions, principalmente carbonatos. Geralmente um conteúdo elevado de CO_2 dissolvido acarreta numa alta solubilidade de U^{+6} . Ambos, U e Ra, são mais solúveis em águas que apresentam pH muito baixo ou muito alto do que naquelas com pH intermediário.

A remoção de Ra e U da solução pode ocorrer por meio de reações de hidrólise, adsorção, complexação, redução de U^{+6} à U^{+4} e pela formação de sais insolúveis. Para o rádio, a coprecipitação com sais de bário é a mais comum, podendo acontecer, às vezes, a coprecipitação com sais de cálcio, magnésio, ferro e manganês.

A formação de hidróxidos de ferro e manganês representa um mecanismo importante de retirada de rádio da solução. Estes precipitados podem se formar em vários potenciais de redução e acidez na água subterrânea. Os óxidos de manganês são excelentes carregadores de rádio⁽³²⁾ e o hidróxido de ferro III pode concentrar até 400% mais rádio que urânio⁽³¹⁾.

4.2. Processos físicos e químicos que explicam o comportamento do rádio em águas subterrâneas

O rádio ocorre como componente natural das águas subterrâneas num intervalo de concentração bastante amplo. Embora o ^{226}Ra , devido à sua meia-vida de 1600 anos, seja considerado o mais importante dos isótopos naturais de rádio em termos de contaminação antropogênica, as águas naturais contêm também outros três isótopos, o ^{228}Ra e o ^{224}Ra (produtos de decaimento do ^{232}Th)

e o ^{223}Ra (produto de decaimento do ^{235}U). Contudo, esses isótopos por apresentarem uma meia-vida menor que a do ^{226}Ra (3,6 dias para o ^{224}Ra , 11,2 dias para o ^{223}Ra e 5,8 anos para o ^{228}Ra) se encontram presentes em concentrações relativamente menores.

A concentração de ^{226}Ra em águas subterrâneas normalmente não depende da quantidade de urânio dissolvido, enquanto que a concentração de ^{228}Ra costuma exceder aquela do seu precursor (^{232}Th) em algumas ordens de grandeza.

Os processos que influenciam a transferência do rádio do sólido para a solução se relacionam principalmente com a composição química da água. Concentrações relativamente altas de ^{226}Ra foram encontradas em águas com elevado teor salino. Alguns autores estudaram o efeito do aumento da concentração de sólidos dissolvidos, em particular o Ca, no nível de ^{226}Ra em águas subterrâneas. Kaufman e Bliss⁽³³⁾, por exemplo, encontraram um fator de correlação de 0,82 entre a concentração de ^{226}Ra e os sólidos totais dissolvidos (TDS), indicando uma possível relação causa-efeito. Gilkeson e col.⁽³⁴⁾ encontraram uma correlação de 0,74 entre os sólidos totais dissolvidos e a concentração de ^{226}Ra para águas com teores de ^{226}Ra entre 0,004 e 0,9 Bq/L e TDS entre 300 e 3300 mg/L.

Cadigan e Felmlee⁽³⁵⁾ observaram que a concentração de rádio em 23 tipos de águas de fontes radioativas é determinada pelo total de sólidos dissolvidos, mas o aumento da temperatura da água subterrânea diminui a concentração de rádio. Isto ocorre porque geralmente as águas mais quentes apresentam alta concentração de íons sulfato. Outro autor⁽³⁶⁾, encontrou também uma correlação entre a concentração de ^{226}Ra e a condutividade da água.

Baseado nestes estudos, podemos concluir que a concentração de rádio em solução está mais relacionada com a composição química da água de que com a concentração de rádio propriamente dita na rocha matriz. Altas concentrações de rádio podem ser encontradas em águas em contato com rochas que contém

pouco urânio mas que apresentam alta salinidade. O transporte de rádio da rocha para a água dependerá do tipo de mineral, da distribuição do rádio entre os grãos do mineral, do tamanho dos grãos, da frequência de fraturas na rocha e outros parâmetros que afetem a superfície de contato com a água.

A composição química da água afeta a extração de rádio para a solução de diversas maneiras. Primeiramente, alguns cátions podem competir e trocar com o rádio e outros cátions alcalino-terrosos na superfície de contato e no interior do mineral de acordo com a reação:



onde S representa a superfície de contato.

Havlík e col.⁽³⁷⁾ observaram que o efeito de cátions na extração de rádio de minérios de urânio em solução clorídrica diminui de acordo com a sequência $K > Na > Li > Ca > Mg > Sr > Ba$.

Os ânions presentes na água também podem afetar a concentração de rádio. A complexação de rádio em soluções de cloreto ou carbonato tem pouca influência na solubilidade do rádio em águas subterrâneas. Por outro lado, a força iônica da solução pode aumentar a solubilidade do sal, pois diminui a atividade das espécies em solução.

O sulfato pode influenciar sensivelmente a lixívia do rádio. Levins e col.⁽³⁸⁾, por exemplo, verificaram que pequenas quantidades do ânion sulfato inibem a transferência do rádio para uma solução com alto teor de sais na mineração do urânio. Esse efeito, conhecido como efeito do íon comum, faz com que o sulfato presente na solução diminua a solubilidade do precipitado de sulfato que contém o rádio.

Nas águas em que o teor de sais dissolvidos é baixo e o período de contato da água com a rocha é curto, nas quais se pode

observar desequilíbrio entre os isótopos de um mesmo elemento, os processos químicos não são suficientes para justificar a presença do rádio.

Nestes casos, o mecanismo de transferência da fase sólida para a solução pode ser explicado pelo recuo do produto filho durante o decaimento alfa. As partículas alfa emitidas no decaimento dos radionuclídeos de meia-vida longa das três séries naturais do ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U apresentam energias entre 4 e 6 MeV. Os filhos desses decaimentos alfa recuam no sólido com energia proporcional à razão de suas massas em relação a massa da partícula alfa ($\approx 90\text{keV}$) e, se estiverem próximos da superfície, poderão escapar do sólido.

A figura 6 ilustra uma sequência detalhada dos possíveis processos de recuo na interface sólido-solução para a série de decaimento do ^{238}U ao ^{226}Ra , incluindo nuclídeos no sólido, na solução e nuclídeos em posição adequada para a troca química (interface).

Como mostra a figura 6, a fração μ é a fração do produto de decaimento alfa que entra diretamente pelo processo de recuo na solução a partir do sólido e no remanescente existe uma fração f , que é a fração que migra para a superfície e está pronta para a troca química. A determinação das frações μ e f é difícil, mas sabe-se que a ordem de grandeza das duas é a mesma ($\approx 10^5$)⁽³⁹⁾.

Do ponto de vista físico-químico, sabe-se que o urânio e o rádio são bem mais solúveis em águas subterrâneas do que o tório, o actínio e o protactínio. Assim, no modelo da figura 6, os isótopos de tório ejetados pelo decaimento alfa para a solução, voltam rapidamente à superfície sólida onde são adsorvidos irreversivelmente.

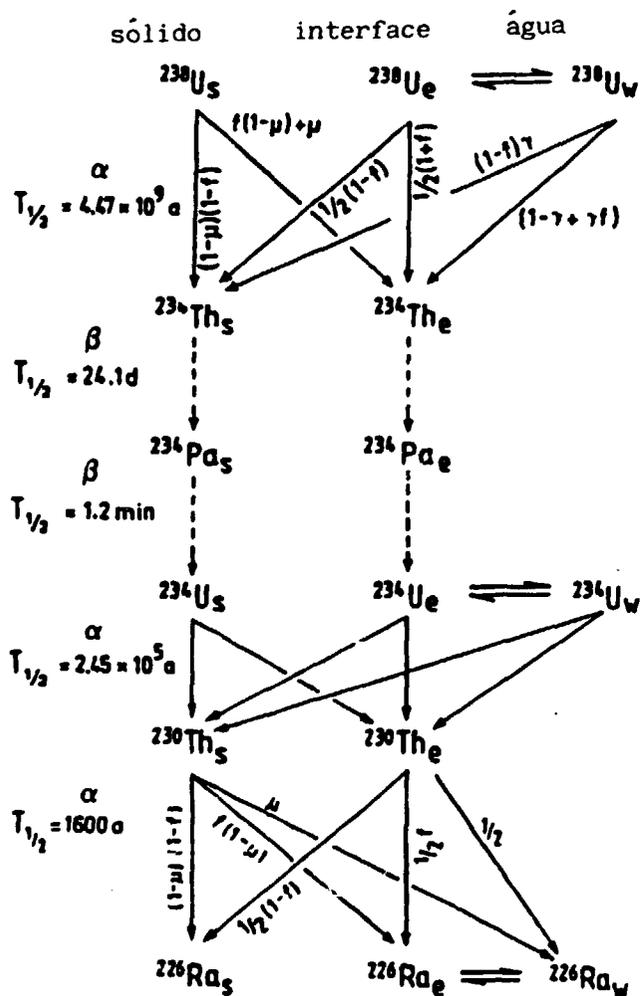


Figura 6. Diagrama esquemático mostrando a transferência de nuclídeos filhos da série do ^{238}U entre as fases sólida, interface sólido-solução e solução. As setas cheias representam decaimento α e as setas pontilhadas representam decaimento β ; μ' e f serão explicadas no texto. ⁽³⁹⁾

CAPÍTULO 5

5. Parte experimental

5.1. Localização e descrição das fontes estudadas

O município de Águas da Prata situa-se na borda ocidental do Planalto de Poços de Caldas, na porção noroeste do Estado de São Paulo⁽⁴⁰⁾. A cidade apresenta uma altitude média de 843 m sendo distante cerca de 230 km de São Paulo. A região teve origem vulcânica e é constituída principalmente por rochas de composição alcalino-sódicas. As fontes de água mineral que surgem neste local são as mais radioativas de toda a região do Planalto de Poços de Caldas.⁽⁴¹⁾

Águas da Prata possui cerca de 6.000 habitantes. Por ser uma estância hidromineral e climática, a cidade apresenta uma população flutuante de aproximadamente 10.000 pessoas que frequentam o local nos finais de semana, composta basicamente por turistas e por indivíduos que utilizam as águas minerais radioativas das fontes públicas e de um balneário para fins terapêuticos.

Em Águas da Prata foram estudadas doze nascentes: a fonte Vilela (em três pontos diferentes), a fonte São Bento, a fonte Platina, a fonte do Padre, a fonte Paiol, a fonte do Balneário Teotônio Vilela, a fonte Prata Antiga, a fonte Prata Nova, a fonte Prata Radioativa e a fonte Vitória. A figura 7 apresenta um esquema da cidade de Águas da Prata no qual estão localizadas as fontes anteriormente citadas.

As fontes Prata Antiga, Prata Nova, Prata Radioativa, Paiol e Vilela pertencem à Empresa Águas Prata S/A e embora as três primeiras sejam também utilizadas para engarrafamento, todas

elas podem ser consumidas pela população nos logradouros públicos.

As águas das fontes Paiol e Platina, foram antigamente engarrafadas, mas atualmente se encontram abandonadas ao uso do público.

A fonte Vitória localiza-se na propriedade da Empresa Águas Prata S/A e está reservada ao uso do público sob os cuidados da Prefeitura de Águas da Prata.

As fontes do Padre e São Bento também estão sob os cuidados da prefeitura de Águas da Prata e são destinadas ao consumo da população.

De todas as fontes, as águas mais consumidas pela população são da fonte Vilela Bosque e da fonte do Padre (70% do consumo total).

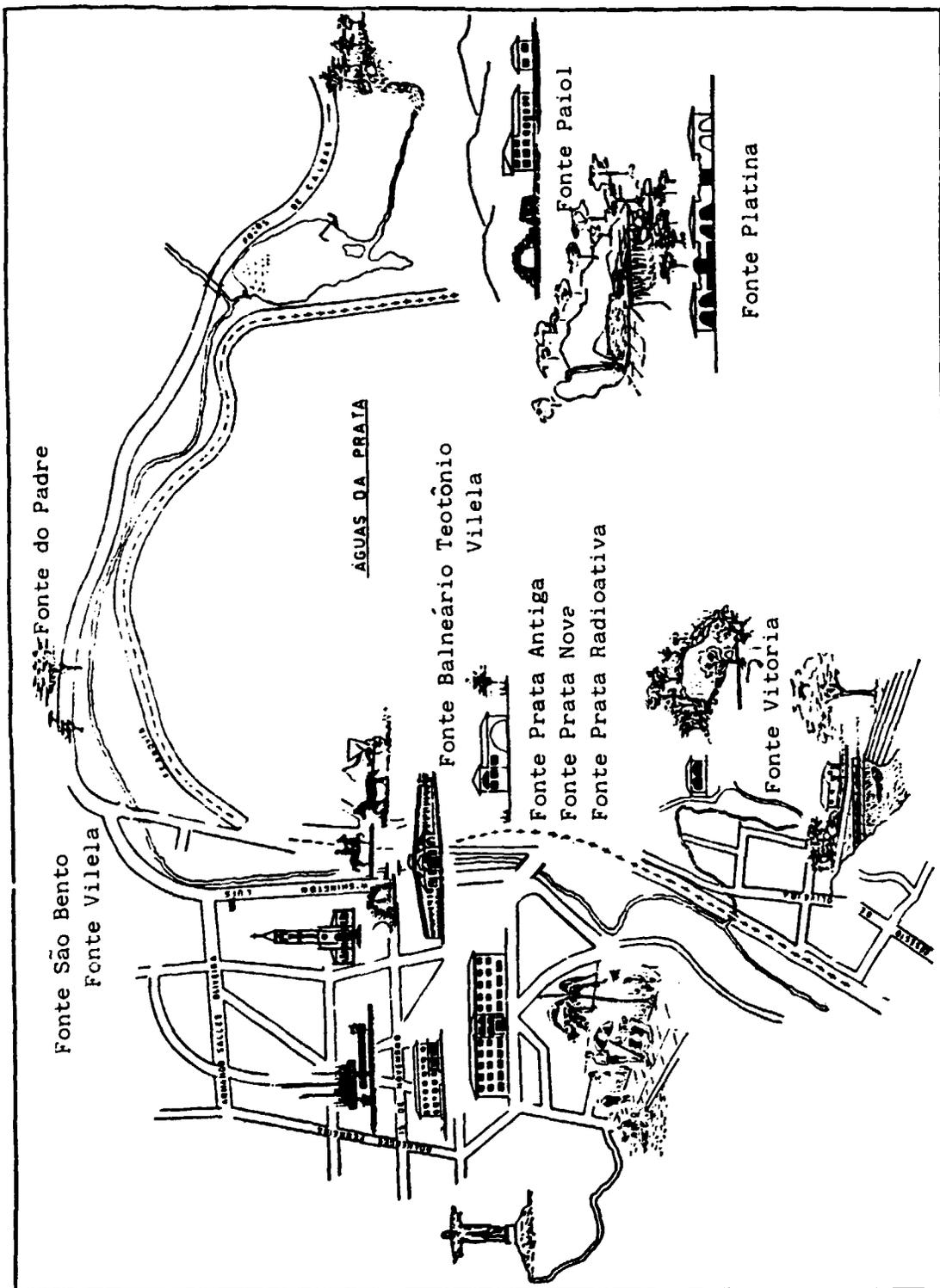


Figura 7. Localização das fontes de água mineral analisadas em Águas da Prata.

5.2. Coleta e preparo das amostras

Foram realizadas, no período de junho de 1992 à julho de 1993, seis coletas de água mineral radioativa em Águas da Prata nas fontes relacionadas no item anterior, durante as estações climáticas correspondentes ao inverno, primavera, verão, outono e inverno. A data das coletas foi estipulada de acordo com a estação climática correspondente com o objetivo de verificar uma possível variação nas concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nestas águas, decorrente das mudanças sazonais.

Segundo trabalhos já desenvolvidos referentes à caracterização do clima da região⁽¹⁰⁾ pela análise dos dados de temperatura, índice de chuvas, evaporação e umidade relativa, entre outros, ficou definido que o tipo climático fundamental da área é o tropical, aparecendo como segundo tipo o subtropical, ambos entretanto, com duas estações bem definidas: das chuvas (outubro à março) e das secas (abril à outubro). A temperatura média de Águas da Prata é de 20 ± 5 °C e a média das chuvas encontra-se acima de 1500 mm/ano.

As amostras foram coletadas em galões de polietileno com capacidade para 10 litros, que foram previamente acidulados com HNO_3 6N de maneira que o pH final da amostra de água contida no recipiente fosse $\leq 1,5$. Este procedimento foi adotado com a finalidade de evitar possíveis perdas por adsorção dos radionuclídeos a serem determinados.

Durante cada coleta, mediu-se sempre a temperatura e o pH da água nas diversas fontes. As tabelas 3 à 8 apresentam os resultados da medida destes parâmetros.

No laboratório de radioquímica, as amostras foram concentradas por meio de evaporação, com redução de volume de 5L para 1L e analisadas em duplicata conforme será descrito no item subsequente.

Tabela 3. Medidas de temperatura e pH na fonte das águas analisadas, referentes à coleta de 29/06/1992.

FONTE	pH	TEMPERATURA (°C)	HORAS
VILELA BOSQUE	4,5	19,5	9:45
VITÓRIA	7,4	18,0	9:30
PADRE	6,0	19,0	9:00
BALNEÁRIO	7,0	23,0	11:20

Tabela 4. Medidas de temperatura e pH na fonte das águas analisadas, referentes à coleta de 3/09/1992.

FONTE	pH	TEMPERATURA (°C)	HORAS
VILELA BOSQUE	4,9	21,0	9:30
VILELA CAPTAÇÃO	5,5	19,0	10:20
VITÓRIA	7,9	23,0	15:55
PADRE	6,8	21,0	10:40
PAIOL	6,9	22,0	13:20
PLATINA	8,4	22,0	14:15
BALNEÁRIO	7,4	24,0	11:20
PRATA ANTIGA	8,2	23,0	15:30
PRATA NOVA	7,2	24,0	15:35
PRATA RADIOATIVA	7,4	23,0	15:40

Tabela 5. Medidas de temperatura e pH na fonte das águas analisadas, referentes à coleta de 27/10/1992.

FONTE	pH	TEMPERATURA (°C)	HORAS
VILELA BOSQUE	5,0	22,5	10:00
VILELA CAPTAÇÃO	5,5	21,0	10:30
VITÓRIA	7,9	24,0	17:35
PADRE	7,2	21,5	16:55
PAIOL	7,0	22,0	16:00
PLATINA	8,5	24,5	16:35
BALNEÁRIO	7,6	24,0	11:40
PRATA ANTIGA	7,9	28,0	17:20
PRATA NOVA	7,2	26,0	17:25
PRATA RADIOATIVA	7,2	28,0	17:30
SÃO BENTO	5,0	22,0	10:20

Tabela 6. Medidas de temperatura e pH na fonte das águas analisadas, referentes à coleta de 13/01/1993.

FONTE	pH	TEMPERATURA (°C)	HORAS
VILELA BOSQUE	4,9	22,0	11:55
VILELA GRUTA	4,8	20,5	10:50
VITÓRIA	7,6	22,5	12:17
PADRE	6,8	22,0	13:50
PAIOL	6,9	22,0	14:41
PLATINA	8,3	22,0	14:11
BALNEÁRIO	7,2	23,0	15:24
PRATA ANTIGA	7,7	22,0	12:33
PRATA NOVA	7,1	25,0	12:40
PRATA RADIOATIVA	7,1	24,0	12:45
SÃO BENTO	4,9	22,0	11:22

Tabela 7. Medidas de temperatura e pH na fonte das águas analisadas, referente à coleta de 15/04/1993.

FONTE	pH	TEMPERATURA (°C)	HORAS
VILELA BOSQUE	5,1	22,0	11:01
VILELA GRUTA	5,1	21,5	15:15
VITÓRIA	8,0	23,0	11:42
PADRE	6,8	21,5	12:20
PAIOL	7,1	22,0	16:45
PLATINA	8,6	23,0	16:30
BALNEÁRIO	7,5	24,5	13:20
PRATA ANTIGA	8,1	31,0	11:20
PRATA NOVA	7,2	31,0	11:25
PRATA RADIOATIVA	7,2	33,0	11:30
SÃO BENTO	5,2	22,0	14:45

Tabela 8. Medidas de temperatura e pH na fonte das águas analisadas, referentes à coleta de 6/07/1993.

FONTE	pH	TEMPERATURA (°C)	HORAS
VILELA BOSQUE	4,9	19,5	10:10
VILELA GRUTA	4,9	21,0	13:04
VITÓRIA	8,2	18,0	10:57
PADRE	7,1	21,0	11:13
PAIOL	7,0	21,5	15:49
PLATINA	8,4	24,0	15:30
BALNEÁRIO	7,6	24,0	11:30
PRATA ANTIGA	7,9	22,0	10:40
PRATA NOVA	7,2	22,0	10:45
PRATA RADIOATIVA	7,5	22,0	10:50
SÃO BENTO	4,9	21,0	13:10

5.3. Descrição do procedimento experimental ⁽⁴²⁾

Adiciona-se à amostra, previamente acidulada com ácido nítrico e ácido cítrico (1M), carregadores de bário (20 mg) e de chumbo (20 mg) e neutraliza-se o pH da mesma utilizando vermelho de metila e hidróxido de amônio concentrado, até a viragem do indicador de vermelho à amarelo (pH 4,4 à 6,2).

Os carregadores são adicionados com o objetivo de aumentar as concentrações de Ba(II) e Pb(II) em solução, possibilitando a coprecipitação de Pb e Ra como sulfatos, mesmo quando estes estão presentes em concentrações muito baixas na amostra. O ácido cítrico é utilizado para complexar possíveis interferentes, principalmente Fe(III) e Al(III) que precipitam como hidróxidos na neutralização com hidróxido de amônio concentrado.

Aquece-se a solução à ebulição e juntam-se 50 mL de ácido sulfúrico (3M). Agita-se vigorosamente e deixa-se em repouso. Nesta etapa, precipitam os sulfatos de bário, de rádio e chumbo.

Decanta-se o precipitado e despreza-se a solução. Lava-se o precipitado com água deionizada e centrifuga-se a 2000 rpm por 10 minutos. Despreza-se o sobrenadante, lava-se o precipitado com ácido sulfúrico (0,1M) e repete-se a operação (centrifugar e desprezar a solução). Esta última lavagem com ácido sulfúrico evita a solubilização dos precipitados de sulfato de bário, de rádio e de chumbo formados, favorecendo a eliminação de possíveis interferentes.

Dissolve-se o precipitado com 2,0 g de titriplex I (ácido nitrilo triacético-NTA), 40 mL de água deionizada e 7 mL de hidróxido de sódio (6N), aquecendo em banho-maria. Caso o precipitado não tenha sido completamente dissolvido, adicionar mais titriplex I. O pH deverá estar entre 12,5 e 13,0 e a solução resultante deverá ser límpida.

A dissolução do precipitado com titriplex I permite a complexação do chumbo e do bário. Dentre os complexos formados, o de maior constante de estabilidade é o de chumbo e deste modo, é possível separá-lo do bário e do rádio numa nova precipitação. Além disso, esta etapa tem por finalidade eliminar interferentes tais como cálcio e principalmente tório, que também precipitam como sulfato.

Adicionam-se à solução, em banho-maria, 5mL de sulfato de amônio (25mg/mL), gotas de vermelho de metila e ajusta-se o pH da mesma na faixa 4,5-5,0 com ácido acético glacial. Deixa-se a amostra em repouso à temperatura de 60°C por 30 minutos e aguarda-se até o dia seguinte.

Nesta etapa, reprecipita o sulfato de bário e rádio, enquanto o chumbo permanece em solução (inclusive ^{210}Pb e ^{212}Pb , emissores beta, que interferem na contagem do ^{228}Ra) complexado com titriplex I.

Centrifuga-se à 2000 rpm por 10 minutos. Reserva-se a solução para a determinação de ^{210}Pb . Lava-se o precipitado com acetato de amônio 40% e centrifuga-se novamente, como descrito anteriormente. Junta-se a solução àquela para determinar ^{210}Pb .

Dissolve-se o precipitado com 2,0g de EDTA, 30mL de água deionizada e 2mL de hidróxido de amônio concentrado, em banho-maria (pH entre 9,0-10,0). Adicionam-se 5mL de sulfato de amônio (25 g/mL), gotas de vermelho de metila e ajusta-se o pH para 4,5-5,0 com ácido acético concentrado. Anota-se o dia e a hora da precipitação.

Novamente, esta reprecipitação tem por objetivo eliminar elementos interferentes que poderiam precipitar como sulfato, principalmente tório e cálcio. Além do mais, durante o ajuste do pH com ácido acético deve-se ter cuidado para estar realmente na faixa 4,5-5,0, uma vez que se o pH for muito baixo é possível que interferentes que estariam presentes na solução possam também ser precipitados ou ainda que haja uma pequena

dissolução do sulfato de bário e rádio devido a formação de hidrogenossulfato.

Filtra-se a solução à vácuo, utilizando papel de filtro em fibra de vidro Millipore. Determina-se o rendimento químico gravimétrico pela pesagem do precipitado de sulfato de bário formado; seca-se à 100°C em estufa por 1 hora, resfria-se em dessecador e pesa-se até obter massa constante.

O ^{226}Ra e o ^{228}Ra podem ser contados a partir de 21 dias depois da data de precipitação, tempo este necessário para que ^{226}Ra entre em equilíbrio com seus filhos e para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa ^{223}Ra e ^{224}Ra sejam nulas, e ainda suficiente para que o equilíbrio $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$ seja igualmente atingido. As amostras são contadas em um detetor proporcional de fluxo gasoso de baixo background, do tipo Berthold LB 770.

Os reagentes utilizados na separação radioquímica descrita neste procedimento experimental são de grau analítico. O rendimento químico gravimétrico obtido no método variou em torno de 90%.

5.4. Considerações gerais sobre a medida alfa e beta total: curva característica dos detectores proporcionais

Devido ao fato de toda a energia das partículas alfa ser depositada no meio de detecção, o que ocorre somente para uma pequena fração da energia das partículas beta e, ainda, considerando-se que a amplitude do pulso detectado é diretamente proporcional à energia cedida pela partícula incidente, pode-se concluir que para uma dada condição de operação os pulsos relativos às partículas alfa tem amplitude maior que os relativos às partículas beta.

Supondo-se três tensões de operação (HV_1 , HV_2 e HV_3) onde $HV_1 < HV_2 < HV_3$ e um limite de discriminação (D) a partir do qual os pulsos são contados, observa-se que:

* à medida em que a tensão de operação aumenta, a amplitude dos pulsos também aumenta, pois o fator de multiplicação é cada vez maior.

* em HV_1 , nenhum pulso é detectado; em HV_2 , somente os pulsos relativos à partículas alfa são contados e em HV_3 , ambas as partículas são detectadas.

Variando-se continuamente a tensão entre os pontos HV_1 e HV_3 , podemos observar a presença de dois patamares na curva de variação da taxa de contagem (figura 8). O primeiro patamar corresponde à contagem de partículas alfa e o segundo à contagem simultânea de ambas, alfa e beta.

O patamar alfa mais beta é normalmente menor e mais inclinado que o patamar alfa devido ao fato de as partículas beta não serem monoenergéticas, o que acarreta uma distribuição de amplitude de pulsos mais larga que para partículas alfa.

Desta forma, a discriminação entre as partículas alfa e beta pode ser feita com a simples troca de tensão de operação do detector. A taxa de contagem beta é obtida subtraindo-se a taxa de contagem em HV_2 da taxa em HV_3 , levando-se em consideração um fator de correção entre as duas tensões, pois o patamar alfa também possui uma pequena inclinação.

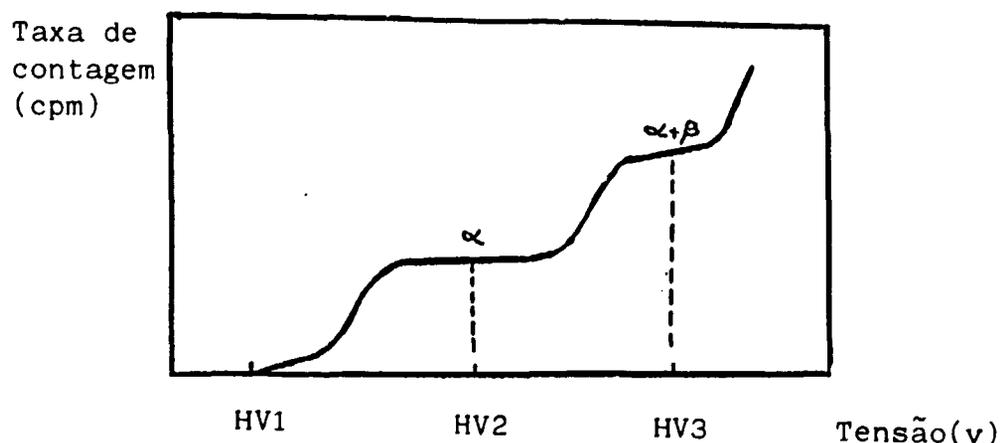


Figura 8. Patamar de detectores proporcionais.

5.5. Determinação da eficiência de contagem

A eficiência de contagem é um fator de calibração do sistema de medida para um dado emissor, numa dada geometria.

Em medidas totais, a atividade de uma amostra é sempre expressa em relação a um determinado elemento, como por exemplo, o ^{241}Am para a medida alfa. Assim, a eficiência de detecção é determinada através de medidas de padrões deste elemento de referência e pode ser dada por:

$$EF = \frac{R_n}{A}$$

onde

EF = eficiência de contagem (cps/dps)

R_n = taxa de contagem registrada (cps)

A = atividade de referência (Bq)

5.5.1. Determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra

A calibração do detector proporcional de fluxo gasoso com a finalidade de determinar a eficiência para a medida alfa total de amostras de Ba(^{226}Ra)SO₄ é feita utilizando-se um padrão de referência de ^{241}Am , geralmente uma amostra eletrodepositada em disco de níquel, com dimensões conhecidas. Estas fontes especialmente preparadas contêm aproximadamente 500pCi (18,5 Bq) do isótopo ^{241}Am (T_{1/2} = 432,6 anos), sendo esta atividade suficiente para proporcionar uma taxa de contagem razoável em um tempo de medida relativamente curto.

O sistema de contagem empregado nas medidas, o detector proporcional Berthold LB, possui dez detectores circulares (geometria 2π; diâmetro de 2 polegadas) que são calibrados simultaneamente. Para tanto, preparam-se três padrões de ^{241}Am

eletrodepositados com atividades muito próximas $P_1(11,86 \pm 0,38\text{Bq})$, $P_2(8,21 \pm 0,31\text{Bq})$, $P_3(15,59 \pm 0,50\text{Bq})$ que são contados em cada detector. Desta forma, a eficiência pode ser determinada utilizando-se a expressão:

$$EF\alpha(^{226}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{A_{\text{corr}}(^{241}\text{Am}) \cdot 60 \cdot R_Q}$$

onde:

$EF\alpha(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem alfa para medida de ^{226}Ra , calculada pelo padrão de ^{241}Am (cps/dps).

R_n = taxa de contagem alfa medida (cpm).

B_g = background alfa do detector (cpm).

$A_{\text{corr}}(^{241}\text{Am})$ = atividade da fonte de ^{241}Am corrigida para a data da medida, em Bq.

R_Q = rendimento químico da eletrodeposição do padrão de ^{241}Am .

Os padrões P_1, P_2 e P_3 são contados em cada detector, sendo realizadas, no total, 30 medidas. O tempo de medida estipulado para a contagem alfa é de 100 minutos e a voltagem de operação do detector é 1075 volts. Destas medidas, obtém-se finalmente uma eficiência alfa média para cada um dos detectores.

5.5.2. Determinação da eficiência de contagem beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra

Quando realizamos a medida beta total das amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, estão presentes os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , uma vez que estes foram separados quimicamente. Assim, na voltagem de operação em que são efetuadas as medidas beta total (1775 volts), as partículas α emitidas pelo ^{226}Ra , bem como por seus descendentes, são detetadas juntamente com as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac (1,2 Mev; 2,1 Mev). Deste modo obtém-se uma taxa de contagem beta total relativa a ^{226}Ra e filhos e ^{228}Ac , fazendo-se necessário determinar uma eficiência de contagem beta para ^{226}Ra e descendentes nesta voltagem de operação, com a finalidade de

discriminar posteriormente, o quanto este isótopo contribui para a taxa de contagem beta total obtida na medida.

A eficiência β para ^{226}Ra é determinada a partir da medida beta total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{226}Ra . Na medida é colocado sobre a amostra uma folha de papel de filtro quantitativo que tem por objetivo barrar as partículas β de baixa energia do ^{228}Ra (40 keV).

A eficiência β para ^{226}Ra pode ser determinada pela expressão:

$$EF\beta(^{226}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot RQ \cdot A_{\text{corr}}(^{226}\text{Ra})}$$

onde:

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total para ^{226}Ra (cps/dps).

R_n = taxa de contagem beta total obtida (cpm).

B_g = background beta do detetor (cpm).

$A_{\text{corr}}(^{226}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ^{226}Ra corrigida para a data da medida (Bq).

RQ = rendimento químico.

Para fins da calibração, foram preparadas 5 amostras de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ com atividades de cerca de 8,0 Bq, sendo realizadas 3 medidas em cada detetor. O tempo de medida estipulado para contagem beta é de 400 minutos. Destas medidas, obteve-se uma eficiência $\beta(^{226}\text{Ra})$ média para cada detetor.

5.5.3. Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra

A eficiência beta para ^{228}Ra é determinada pela medida beta total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{228}Ra . Como já foi dito anteriormente, durante a medida é colocado sobre o precipitado uma folha de papel de filtro quantitativo que tem por objetivo barrar as partículas β de baixa

energia do ^{228}Ra , sendo portanto, contadas somente as partículas β emitidas pelo ^{228}Ac que está em equilíbrio com o pai.

A expressão que fornece a eficiência beta para o ^{228}Ra é:

$$E\beta(^{228}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot A_{\text{corr}}(^{228}\text{Ra}) \cdot R_Q}$$

onde:

$E\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta para ^{228}Ra (cps/dps).

B_g = background beta (cpm).

$A_{\text{corr}}(^{228}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ^{228}Ra corrigida para a data da medida (Bq).

R_Q = rendimento químico.

Para a calibração, foram preparadas 10 amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, obtidas de acordo com o procedimento experimental descrito no item 3, com adição de cerca de 8,0 Bq/amostra de um padrão de ^{228}Ra . O tempo de medida beta total é de 400 minutos e a tensão de operação do detetor é 1775 volts. Em cada um dos detetores são realizadas 3 medidas e a partir destas, determina-se a eficiência beta média para ^{228}Ra de cada detetor.

5.6. Determinação da atividade do ^{226}Ra

A expressão que fornece a atividade de ^{226}Ra na amostra a partir da medida alfa total é:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot R_Q \cdot \text{EF} \cdot \text{fabs} \cdot [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]} \cdot Q$$

onde:

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade de ^{226}Ra , em Bq/L.

R_n = taxa de contagem alfa total da amostra (cpm).

B_g = background alfa (cpm).

R_Q = rendimento químico.

EF = eficiência de contagem alfa, calculada pelo ^{241}Am (cps/dps).

Q = quantidade de amostra, em litros.

fabs(^{226}Ra) = coeficiente de auto-absorção do ^{226}Ra no precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$.

$\lambda^{222}\text{Rn} = 0,181 \text{ d}^{-1}$.

t = tempo desde a precipitação até a contagem (dias).

k = constante que leva em conta a diferença entre os coeficientes de auto-absorção das 4 partículas alfa que são emitidas no decaimento do ^{226}Ra e que tem as energias: ^{226}Ra (4,8 Mev), ^{222}Rn (5,5 Mev), ^{218}Po (6,0 Mev) e ^{214}Po (7,7 Mev). Assim:

$$k = \frac{\text{fabs}(^{222}\text{Rn}) + \text{fabs}(^{218}\text{Po}) + \text{fabs}(^{214}\text{Po})}{\text{fabs}(^{226}\text{Ra})}$$

5.7. Determinação da atividade do ^{228}Ra

A concentração de ^{228}Ra a partir da atividade beta total pode ser expressa pela seguinte equação:

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{\text{Rn} - \text{Bg}}{60 \cdot \text{RQ} \cdot \text{EF}\beta(^{228}\text{Ra}) \cdot Q} - \frac{\text{EF}\beta(^{226}\text{Ra}) \cdot A(^{226}\text{Ra})}{\text{EF}\beta(^{228}\text{Ra})}$$

onde:

$A(^{228}\text{Ra})$ = atividade do ^{228}Ra , em Bq/L.

Rn = taxa de contagem beta total obtida (cpm).

Bg = background beta (cpm).

RQ = rendimento químico.

$\text{EF}\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps/dps).

$\text{EF}\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps/dps).

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq/L.

Q = quantidade de amostra, em litros.

5.8. Determinação do limite inferior de detecção para as medidas de ^{226}Ra e ^{228}Ra

O limite inferior de detecção (LID), para o sistema de medida utilizado, com confiabilidade de 95% é dado por⁽⁴³⁾:

$$\text{LID} = \frac{4,66 \cdot \sqrt{\text{Rn}}}{\text{Tc} \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot \text{Q}}$$

onde:

LID = limite inferior de detecção (mBq/L).

EF = eficiência de contagem (cps/dps).

Q = quantidade de amostra (L).

Rn = contagem de um branco do processo.

Tc = tempo de medida (s).

4,66 = valor tabelado que corresponde a um risco pré-selecionado de que existe um certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

6. Resultados e discussões

Neste capítulo, são apresentados os resultados das medidas realizadas para a calibração do detector proporcional utilizado na contagem alfa e beta total, além dos resultados das concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidos pela análise das amostras de água mineral das fontes estudadas.

Como um dos propósitos deste trabalho também foi estudar a transferência dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra do meio ambiente para o homem, em uma região de radioatividade natural elevada, foram estimadas a dose equivalente comprometida efetiva e a dose equivalente no osso devida à ingestão destas águas.

6.1. Resultados do fator de auto absorção (fabs) e da constante k para o cálculo da concentração de ^{226}Ra

A figura 9 apresenta a curva de crescimento obtida a partir da medida de 5 amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, que foram preparadas com a finalidade de determinar experimentalmente o fator de auto-absorção e a constante k para a contagem alfa total de amostras de ^{226}Ra .

Estas amostras foram processadas de acordo com o procedimento analítico descrito no item 5.3, com a adição de cerca de 5,5 Bq/amostra de um padrão de ^{226}Ra . As amostras foram contadas em intervalos de tempo consecutivos desde o instante zero da precipitação até 22 dias após esta data, tempo suficiente para que tivesse sido alcançado o equilíbrio radioativo entre ^{226}Ra e os

filhos no precipitado. A partir destas medidas, determinou-se uma taxa de contagem alfa total média em função do tempo decorrido após a data da precipitação(dias). Estes resultados são apresentados na tabela 9.

Finalmente, construiu-se a curva $[Rn/60.RQ.EF.A(^{226}Ra)]$ em função de $(1 - e^{-0,181.t})$; o coeficiente linear da reta fornece o valor do fator de auto-absorção(0,1997) e a razão coeficiente angular/coeficiente linear fornece o valor de k(5,18). A tabela 10 e a figura 9 apresentam os resultados da construção da curva de crescimento da atividade do ^{226}Ra no precipitado de $Ba(Ra)SO_4$.

Analisando-se a curva apresentada na figura 9, podemos verificar que a taxa de contagem alfa total média cresceu linearmente desde o tempo zero até cerca de 20 dias, a partir do qual a taxa de contagem alfa total obtida já não varia consideravelmente, atingindo-se o equilíbrio radioativo entre ^{226}Ra e os filhos ^{222}Rn , ^{218}Po e ^{214}Po .

Tabela 9. Taxa de contagem alfa total média (Rn) das amostras de Ba(²²⁶Ra)SO₄ (cpm) em função do tempo decorrido após a data precipitação (dias).

Rn (cpm)	Tempo (dias)
72,0 ± 0,5	1,3
93,9 ± 0,6	2,2
115,1 ± 0,6	3,0
116,3 ± 0,6	3,3
131,7 ± 0,7	4,2
148,1 ± 0,7	5,3
158,4 ± 0,7	6,2
168,4 ± 0,8	7,2
176,7 ± 0,8	8,2
179,6 ± 0,8	9,1
185,1 ± 0,8	10,1
195,8 ± 0,8	11,1
197,8 ± 0,8	12,2
200,1 ± 0,8	13,2
200,8 ± 0,8	15,2
208,3 ± 0,8	16,1
209,2 ± 0,8	17,0
210,4 ± 0,8	18,2
214,7 ± 0,9	19,2
211,9 ± 0,8	21,2
216,5 ± 0,9	22,1

Tabela 10. Curva de crescimento da atividade do precipitado de $\text{Ba}({}^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ para determinação da constante k e do fator de auto-absorção .

$1 - e^{-\lambda t}$	$\text{Rn}/60.\text{RQ}.\text{EF}.\text{A}({}^{226}\text{Ra})$
0,206	0,410 ± 0,029
0,330	0,534 ± 0,038
0,424	0,655 ± 0,046
0,445	0,661 ± 0,046
0,531	0,749 ± 0,053
0,615	0,842 ± 0,059
0,676	0,901 ± 0,063
0,730	0,958 ± 0,067
0,772	1,005 ± 0,071
0,806	1,021 ± 0,072
0,839	1,052 ± 0,074
0,867	1,113 ± 0,078
0,890	1,125 ± 0,079
0,909	1,138 ± 0,080
0,936	1,142 ± 0,080
0,946	1,184 ± 0,083
0,954	1,189 ± 0,083
0,963	1,196 ± 0,084
0,969	1,221 ± 0,086
0,978	1,205 ± 0,085
0,982	1,231 ± 0,086

onde:

Rn = taxa de contagem alfa total média do precipitado de $\text{Ba}({}^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cpm).

EF = eficiência de contagem alfa total média = $0,604 \pm 0,007$ (cps/dps).

RQ = rendimento químico experimental = $91,9 \pm 6,4\%$

$\text{A}({}^{226}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ${}^{226}\text{Ra}$ adicionado às amostras (Bq).

λ = constante de decaimento do ${}^{222}\text{Rn}$ ($0,181 \text{ d}^{-1}$).

t = tempo decorrido após a data da precipitação (dias).

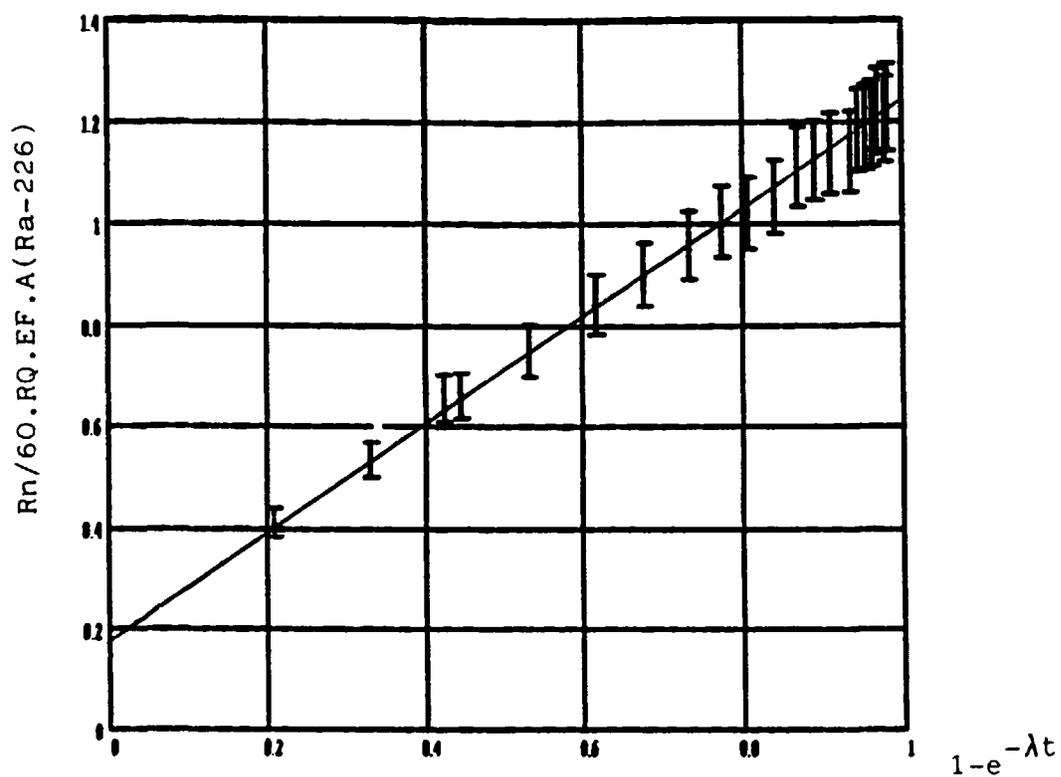


Figura 9. Curva de crescimento da atividade do ^{226}Ra e filhos num precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ em função do tempo para a determinação do fator de auto-absorção e da constante k .

6.2. Resultados da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra

A eficiência de contagem alfa total para ^{226}Ra foi determinada como descrito no item 5.5.1. Os valores da eficiência alfa média obtida para cada um dos dez detectores do contador proporcional empregado nas medidas são apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Eficiência de contagem alfa total média (cps/dps).

DETECTOR	$EF_{\alpha}^{226}\text{Ra}$ (cps/dps)
1	0,572 \pm 0,011
2	0,592 \pm 0,012
3	0,602 \pm 0,012
4	0,588 \pm 0,012
5	0,578 \pm 0,011
6	0,592 \pm 0,012
7	0,604 \pm 0,012
8	0,620 \pm 0,012
9	0,615 \pm 0,012
10	0,585 \pm 0,012

6.3. Resultados da eficiência de contagem beta do ^{226}Ra para a medida do ^{228}Ra

O procedimento utilizado para determinar a eficiência de contagem beta do ^{226}Ra e seus filhos, com a finalidade de discriminar a contribuição destes radionuclídeos na medida beta total do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ para o cálculo da concentração de ^{228}Ra presente nas amostras, foi descrito no item 5.5.2.. A tabela 12 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 12. Eficiência de contagem beta total média do ^{226}Ra (cps/dps)

DETECTOR	$EF_{\beta}^{226}\text{Ra}$ (cps/dps)
1	0,695 ± 0,014
2	0,709 ± 0,015
3	0,714 ± 0,013
4	0,721 ± 0,009
5	0,697 ± 0,007
6	0,714 ± 0,012
7	0,720 ± 0,011
8	0,734 ± 0,009
9	0,724 ± 0,012
10	0,714 ± 0,010

6.4. Resultados da eficiência de contagem beta total do ^{228}Ra

A eficiência de contagem beta total do ^{228}Ra foi determinada como descrito no item 5.5.3. do capítulo anterior. Os resultados obtidos na determinação da eficiência beta média do ^{228}Ra para cada detector são mostrados na tabela 13.

Tabela 13. Eficiência de contagem beta total média do ^{228}Ra (cps/dps)

DETECTOR	$EF_{\beta}^{228}\text{Ra}$ (cps/dps)
1	0,414 \pm 0,007
2	0,422 \pm 0,003
3	0,429 \pm 0,011
4	0,428 \pm 0,007
5	0,415 \pm 0,012
6	0,428 \pm 0,010
7	0,439 \pm 0,013
8	0,442 \pm 0,007
9	0,437 \pm 0,003
10	0,423 \pm 0,012

6.5. Resultados dos limites inferiores de detecção para a medida de ^{226}Ra e ^{228}Ra

Os limites inferiores de detecção para ^{226}Ra e ^{228}Ra foram obtidos a partir da medida de 2 amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ preparadas com água coletada no Sítio Serrinha, distrito de Águas da Prata, as quais foram consideradas como background de água da região em estudo. As taxas de contagem alfa total e beta total obtidas na medida destas amostras aproximaram-se do background alfa e beta do equipamento. O cálculo do limite inferior de detecção foi descrito no item 5.8. deste trabalho.

As tabelas 14 e 15 apresentam os respectivos limites inferiores de detecção para a medida de ^{226}Ra e de ^{228}Ra em cada um dos 10 detetores do contador proporcional .

Tabela 14. Limite inferior de detecção para ^{226}Ra (mBq/L).

DETECTOR	LID ^{226}Ra (mBq/L)
1	2,09
2	2,39
3	2,41
4	2,15
5	2,40
6	2,21
7	2,07
8	2,08
9	2,15
10	2,39

Tabela 15. Limite inferior de detecção para ^{228}Ra (mBq/L).

DETECTOR	LID ^{228}Ra (mBq/L)
1	3,75
2	3,70
3	3,55
4	3,55
5	3,70
6	3,80
7	3,65
8	3,65
9	3,60
10	3,90

6.6. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas fontes de água mineral de Águas da Prata

Foram realizadas no período de 29/06/92 à 06/07/93, 6 coletas de água mineral em Águas da Prata, durante as estações climáticas correspondentes ao inverno(3), primavera(1), outono(1) e verão(1). As amostras foram coletadas e analisadas em duplicata da maneira descrita nos itens 5.2. e 5.3. deste trabalho.

As tabelas 16 à 21 apresentam as concentrações médias de ^{226}Ra e de ^{228}Ra encontradas para as fontes estudadas. A tabela 22 apresenta a média geométrica da concentração destes radionuclídeos no período de 1 ano de estudo.

Tabela 16. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (mBq/L) nas águas das fontes estudadas, coletadas em 29/06/92 (inverno).

FONTE	^{226}Ra (mBq/L)	^{228}Ra (mBq/L)
VILELA BOSQUE	1916,8±0,8	<LID
VITÓRIA	315,8±4,9	10,8±6,1
PADRE	6,9±1,8	32,2±1,0
BALNEÁRIO	87,7*	36,8*

* representa apenas 1 determinação

Tabela 17. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (mBq/L) nas águas das fontes estudadas, coletadas em 3/09/92 (inverno).

FONTE	^{226}Ra (mBq/L)
VILELA BOSQUE	2.223±273
VILELA CAPTAÇÃO	1.270±234
VITÓRIA	278,2±7,1
PADRE	11,4±4,6
PAIOL	10,7*
PLATINA	4,4±0,2
BALNEÁRIO	75,1±31,8
PRATA ANTIGA	177,3±4,5
PRATA NOVA	63,6±5,0
PRATA RADIOATIVA	47,8±4,4

* representa apenas 1 determinação

obs: nesta coleta, não foi determinada a concentração de ^{228}Ra nas águas analisadas.

Tabela 18. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (mBq/L) nas águas das fontes estudadas, coletadas em 28/10/92 (primavera).

FONTE	^{226}Ra (mBq/L)
VILELA BOSQUE	1.927±30
VILELA CAPTAÇÃO	1.552±244
VITÓRIA	277,6±15,5
PADRE	3,1±0,2
PAIOL	<LID
PLATINA	<LID
BALNEÁRIO	62,7*
PRATA ANTIGA	176,1±8,9
PRATA NOVA	54,5±6,2
PRATA RADIOATIVA	44,1±4,3
SÃO BENTO	1.485±200

* representa apenas 1 determinação

obs: nesta coleta, não foi determinada a concentração de ^{228}Ra nas águas analisadas.

Tabela 19. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (mBq/L) nas águas das fontes estudadas, coletadas em 13/01/93 (verão).

FONTE	^{226}Ra (mBq/L)	^{228}Ra (mBq/L)
VILELA BOSQUE	1.729±109	<LID
VILELA GRUTA	2.043±103	<LID
VITÓRIA	265,5±9,6	<LID
PADRE	<LID	18,9±1,8
PAIOL	<LID	15,7±2,5
PLATINA	<LID	13,9±0,7
BALNEÁRIO	22,6±1,1	14,5±1,9
PRATA ANTIGA	166,8±17,6	<LID
PRATA NOVA	55,3±0,2	12,8±1,1
PRATA RADIOATIVA	32,9±5,1	16,2±9,7
SÃO BENTO	1.294±96	<LID

Tabela 20. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (mBq/L) nas águas das fontes estudadas, coletadas em 15/04/93 (outono).

FONTE	^{226}Ra (mBq/L)	^{228}Ra (mBq/L)
VILELA BOSQUE	1.430±89	<LID
VILELA GRUTA	2.103±28	<LID
VITÓRIA	159,2±0,7	<LID
PADRE	5,2±1,9	17,4±0,2
PAIOL	5,2±1,9	7,7±2,7
PLATINA	4,1*	29,4*
BALNEÁRIO	49,2±3,8	21,7±6,4
PRATA ANTIGA	126,3±10,7	84,1±30,6
PRATA NOVA	44,5±1,1	35,9±3,2
PRATA RADIOATIVA	49,1±13,9	31,8±11,5
SÃO BENTO	1.340±103	<LID

* representa apenas 1 determinação.

Tabela 21. Concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (mBq/L) nas águas das fontes estudadas, coletadas em 6/07/93 (inverno).

FONTE	^{226}Ra (mBq/L)	^{228}Ra (mBq/L)
VILELA BOSQUE	1.704±137	<LID
VILELA GRUTA	2.178±127	<LID
VITÓRIA	229,1±1,2	<LID
PADRE	5,6±1,9	16,2±2,4
PAIOL	<LID	14,9*
PLATINA	<LID	13,9±2,7
BALNEÁRIO	72,7±7,3	25,9±0,6
PRATA ANTIGA	181,5*	11,1*
PRATA NOVA	42,5±12,4	11,2±3,2
PRATA RADIOATIVA	48,6±2,4	16,0±1,6
SÃO BENTO	1.359±148	<LID

* representa apenas 1 determinação

Tabela 22. Média geométrica da concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (mBq/L) nas fontes de água mineral de Águas da Prata.

FONTE	^{226}Ra (mBq/L)		^{228}Ra (mBq/L)	
	MÉDIA GEOMÉTRICA	DESVIO	MÉDIA GEOMÉTRICA	DESVIO
VILELA BOSQUE	1.803	1	<LID	—
VILELA GRUTA	2.106	1	<LID	—
VITÓRIA	249	1	<LID	—
PADRE	5,1	1,8	20,3	1,4
PAIOL	4,0	2,0	11,5	1,5
PLATINA	<LID	—	16,0	1,5
BALNEÁRIO	53,2	1,6	21,8	1,5
PRATA ANTIGA	162,2	1,2	15,9	1,6
PRATA NOVA	51,1	1,2	19,5	1,9
PRATA RADIOATIVA	43,7	1,2	23,1	1,5
SÃO BENTO	1.364	1	<LID	—
VILELA CAPTAÇÃO	1.393	1	—	—

6.7. Estimativa da dose equivalente comprometida na superfície do osso e da dose equivalente comprometida efetiva devida à ingestão de água

A partir dos resultados das concentrações obtidas para cada fonte estudada, determinou-se a dose equivalente comprometida nos ossos, órgão crítico para a incorporação de rádio e a dose equivalente comprometida efetiva para o indivíduo do público, considerando-se uma taxa de ingestão de água de 2L por dia por indivíduo⁽⁴⁴⁾ e utilizando-se os fatores de conversão de dose do ICRP 30 (Suplemento da parte 1).⁽⁴⁵⁾

Para a determinação das doses, utilizou-se a seguinte expressão:

$$H_{E,0} = C_n \cdot I \cdot FCD_{n,w}$$

onde:

H_E = dose equivalente comprometida efetiva (mSv/a)

H_o = dose equivalente comprometida no osso (mSv/a)

C_n = concentração de atividade do radionuclídeo n na água (Bq/L)

I = taxa de ingestão de água, em litros/ano. (730L/a) ⁽⁴⁴⁾

$FCD_{n,w}$ = fator de conversão de dose para ingestão do radionuclídeo n no órgão w ou corpo inteiro (Sv/Bq) ⁽⁴⁵⁾

A tabela 23 apresenta os valores obtidos de dose equivalente comprometida na superfície do osso (mSv/a) e de dose equivalente comprometida efetiva (mSv/a).

Tabela 23. Dose equivalente comprometida na superfície do osso H_0 (mSv/a) e dose equivalente comprometida efetiva H_E (mSv/a) devida à ingestão de água

FONTE	^{226}Ra		^{228}Ra	
	H_0 (mSv/a)	H_E (mSv/a)	H_0 (mSv/a)	H_E (mSv/a)
VILELA BOSQUE	9,0	$4,7 \times 10^{-1}$	—	—
VILELA GRUTA	$1,1 \times 10^1$	$5,5 \times 10^{-1}$	—	—
VITÓRIA	$12,3 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-2}$	—	—
PADRE	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
PAIOL	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-3}$
PLATINA	—	—	$7,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$
BALNEÁRIO	$2,6 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
PRATA ANTIGA	$8,0 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-3}$
PRATA NOVA	$2,5 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
PRATA RADIOATIVA	$2,2 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$
SÃO BENTO	6,8	$3,6 \times 10^{-1}$	—	—
VILELA CAPTAÇÃO	6,9	$3,7 \times 10^{-1}$	—	—

6.8. Conclusões

As médias geométricas das concentrações obtidas variaram de 2,2 mBq/L (LID) até 2106 mBq/L para ^{226}Ra e de 3,7 mBq/L (LID) até 23,1 mBq/L para ^{228}Ra . Concentrações mensuráveis de ^{228}Ra foram observadas somente em 7 fontes. Estes resultados são concordantes com outros trabalhos e refletem as características geológicas da região que apresenta predominantemente radionuclídeos da série do urânio.

As concentrações obtidas para o ^{226}Ra são da mesma ordem de grandeza daquelas encontradas por outros autores na mesma região^(6,7,18) e são ligeiramente superiores que as observadas em outros países^(3,4,46,47).

As fontes mais radioativas encontradas foram a Vilela, a São Bento, a Vitória e a Prata Antiga. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Szksizay e col⁽¹⁸⁾ que determinaram o teor de radioatividade das mesmas fontes por meio da medida da concentração de ²²²Rn.

Quanto à variação da concentração de ²²⁶Ra encontrada nas águas no período estudado, podemos dizer que as variações mais significativas ocorreram nas fontes do Padre, Hotel Balneário, Paiol e Platina. Nas demais fontes, a variação na concentração de ²²⁶Ra determinada foi inferior a 20%, variação esta encontrada num estudo realizado nos Estados Unidos⁽⁴⁸⁾ que verificou que atividade dos isótopos de rádio em águas subterrâneas ao longo de vários anos variou de apenas 21%. Deve-se ressaltar, entretanto, que as fontes nas quais observou-se uma variação maior que 20% apresentaram níveis de radioatividade próximos do background, acarretando um erro maior na medida da concentração.

Observando-se os resultados apresentados na tabela 22, podemos verificar que as fontes nas quais foi detectado maior teor de ²²⁶Ra são respectivamente a Vilela, a São Bento, a Vitória e a Prata Antiga e, portanto, são as que mais contribuem para a dose no indivíduo do público que as consome.

As doses foram estimadas com o objetivo de avaliar a importância relativa destes radionuclídeos à exposição à radiação natural devida à ingestão das águas minerais da região de Águas da Prata. Baseado nas concentrações medidas, foram observadas doses equivalentes comprometidas efetivas de até $5,5 \times 10^{-1}$ mSv/a e de $1,0 \times 10^{-2}$ mSv/a para ²²⁶Ra e ²²⁸Ra, respectivamente (tabela 23). A dose equivalente comprometida na superfície do osso devido à ingestão de ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra alcançaram valores de até $1,1 \times 10^1$ mSv/a e $9,0 \times 10^{-2}$ mSv/a, respectivamente (tabela 23). Estes resultados mostram que a principal contribuição à radiação é devida ao ²²⁶Ra.

As doses obtidas devido à ingestão das águas da região de Águas da Prata podem ser significativas se for considerada uma taxa de ingestão de água de 2L/dia. A fonte Vilela bosque é a mais crítica devido ao fato de apresentar as maiores doses, além de ser a mais procurada pelos visitantes e habitantes da cidade. Entretanto, parece não haver necessidade de avaliação de dose quando a água é usada para fins terapêuticos, devido ao curto intervalo de tempo de permanência dos pacientes no local.

Conhecendo-se a quantidade de água de cada fonte ingerida pela população de Águas da Prata e ainda o número de habitantes da cidade, pode-se determinar o risco associado ao consumo das mesmas. As fontes que apresentaram teores mais elevados de ²²⁶Ra são as que merecem maior atenção numa avaliação do risco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEGRINI, M ; BORTOLI, M ; GANGLIONE, P ; LANZOLA, E : MASTINU, G ; SANTARONI, P. Natural radioactive levels in some drinking water in Italy and related doses to the population. In: ADAMS, J.A.S ; LOWDER, W.M. ; GESSEL, T.F. The natural radiation environment II . Texas , 7-11 , Aug. 1974.
2. PIRES DO RIO, M.A. ; GODOY, J.M. ; AMARAL, E.C.S. ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb concentrations in brasilian mineral waters. Radiat. Prot. Dosim. , 24(1/4): 159-161, 1988.
3. BETTENCOURT, A.O. ; TEIXEIRA, M.M.G.R. ; FAISCA, M.C. ; VIEIRA, A. ; FERRADOR, G.C. Natural radioactivity in portuguese mineral waters. Radiat. Prot. Dosim. , 24 (1/4):139-142, 1988.
4. MC. CURDY, D.E. & MELLOR, R.A. "The concentration of ^{226}Ra and ^{228}Ra in domestic and imported bottled waters". Health Phys. , 40(2):250-253 , 1981.
5. HAINBERGER, P.L. ; PAIVA, I.R.D. ; ANDRADE, H.A.S. ; ZUNDEL, G. and CULLENT, T.L. Radioactivity in brasilian mineral waters. Radiat. Data Rep. , :433-88, Aug. 1974.
6. SAMPA, M.H.O. Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de radioatividade natural em águas. São Paulo, 1979. Dissertação de Mestrado. Instituto de Energia Atômica. (IEA -DT -130).
7. LAURIA, D.C. & GODOY, J.M.. Determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{226}Ra em águas minerais do planalto de Poços de Caldas. Cienc. Cult. (São Paulo) , 40(9): 906-8, 1988.
8. LONGO, O.W. Águas radioativas no Estado de São Paulo. Rev. Inst. Geocien. , 19:27-48, 1967.

- 9.ROSER,F.X.; KEGEL,G. and CULLEN,T.L. Radiogeology of some high background areas of Brazil. In: ADAMS,J.A.S.;LOWDER,W.M.,eds The natural radiation environment. Chicago, University of Chicago Press, 1964. p.855-871.
- 10.MOURÃO,B.M. Medicina Hidrológica: Moderna terapêutica das águas Minerais e estâncias de cura. Poços de Caldas, Sociedade brasileira de Termalismo , 1992.
- 11.WILLIAMS,A.R. & KIRCHMANN,R.J. Radium a historical introduction. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The environmental behaviour of radium. Vienna,1990. v.1,c.1-1. (Technical report series, 310).
- 12.EISENBUD,M. Environmental Radioactivity. Orlando, Academic Press , 1987.
- 13.Kernforschungszentrum Karlsruhe. Nuklidkarte. Nov.,1981.
- 14.MOLINARI,J. & SNODGRASS,W.J. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The environmental behaviour of radium. Vienna,1990. v.1, c.1-2. (Technical report series, 310).
- 15.KIRBY,H.W. & MURREL,L.S. The radiochemistry of radium. USA, National Academy of Sciences. Dec., 1964. (Nuclear Science Series NAS-NS 3057).
- 16.CANET,A. & JACQUEMIN,R. Methods for measuring radium isotopes: gamma spectrometry. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The environmental behavior of radium. Vienna,1990. v.1,c.1-2. (Technical report series, 310).
- 17.HIROMOTO,G. Comunicação pessoal.

18. SZIKSZAY, M.; SAMPA, M.H.O. Variação de radioatividade nas águas das fontes da estância de Águas da Prata. Bol. Inst. Geocien., 13: 25-42, 1982.
19. AMARAL, R.S.; KHOURY, H.J.; MAZZILLI, B.P. Determinação de ^{226}Ra em alguns cultivares da região fosfática de Pernambuco. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. In: Energia nuclear: anais do 4^o Congresso Geral de Energia Nuclear, CGEN, realizado no Rio de Janeiro, 5-9 jul., 1992.
20. LUCAS, H.F.; MARKUN, F.; BOULENGER, R. Methods for measuring radium isotopes: emanometry. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The environmental behaviour of radium. Vienna, 1990. v.1, c.3-6. (Technical report series, 310).
21. Mc DOWELL, W.J. Methods for measuring radium isotopes: liquid scintillation. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The environmental behaviour of radium. Vienna, 1990. v.1, c.3-6. (Technical report series, 310).
22. MURAKAMI, Y.; NAKAHARA, H.; HOEIUXHI, K. Studies on radon determination by liquid scintillation counter. In: KATSURAYAMA, K. ; TSUJIMOTO, T., ed. Studies on trends of natural radioactivities in the environment. 1977.
23. GESSEL, T.F.; PRICHARD, H.M.; HAYGOOD, J.R. Applications of commercial liquid scintillation counters to ^{222}Rn and ^{226}Ra analyses. Oak Ridge, TN. United States Department of Energy, Technical Information Center. 1978. CONF-780110.
24. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for radionuclides of radium in water. Oct.2, 1970. In: 1980 Anual Book of ASTM Standards, part 45. Nuclear standards. (ANSI/ASTM D2460-70) p.772-6.

- 25.GODOY,J.M. Methods for measuring radium isotopes: Gross alpha and beta counting. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The environmental behaviour of radium. Vienna,1990. v.1, c.3-5. (Technical report series, 310).
- 26.GODOY,J.M.;SCHUTTELKOPF,H. Considerations about the ²²⁶Ra gross alpha counting determination. J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 3(2):329-335 , 1987.
- 27.MOORE,W.S. Radium:element and geochemistry. In: FAIRBRIDGE,R.W.,ed. The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences. NJ, Van Nostrand Reinhold, 1972. p.1006-7. (Encyclopedia of Earth Sciences Series, v.IVA).
- 28.DYCK,W. & JONASSON,I.R. Geochemistry of radon and its application to prospecting from minerals. Ottawa,Geological Survey of Canada, 1986. (Internal report).
- 29.BROOKINS,D.G. Geochemical aspects of radioactive waste disposal. Berlin, Springer-Verlag,1984. p.27-37.
- 30.BENES,P.; OBRZALEK,M.; CEJCHANOVA,M. The physicochemical forms of traces of radium in aqueous solutions containing chlorides,sulphates and carbonates. Radiochem. Radioanal. Lett., 50(4):277,1982.
- 31.DICKSON,B.L. & SNELLING,A.A. Movements of uranium and daughter isotopes in the Koongarra uranium deposit. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium in the Pine Creek Geosyncline:Proc.Int.Symp.,held in Sydney,1979. Vienna,1980. p.499-508.
- 32.MOORE,W.S. & REID,D.F. Extraction of radium from natural water using manganese impregnated acrylic fibres. J. Geophys. Res., 78 p.8880-8886, 1976.

33. KAUFMAN, R.F. & BLISS, J.D. Effects of phosphate mineralization and the phosphate industry on Ra-226 in groundwater of central Florida. Las Vegas, NV, United States Environmental Protection Agency, 1977. (EPA/520-6-77-010).
34. GILKESON, R.H.; CARTWRIGHT, K.; COWART, J.B.; HOLTZMAN, R.B. Hydrogeologic and geochemical studies of selected natural radioisotopes and barium in groundwater in Illinois. University of Illinois, Waters Resources Centre, 1983. (PB-83-258426).
35. CADIGAN, R.A. & FELMLEE, J.K. Radioactive springs geochemical data related to uranium exploration. J. Geochem. Explor., 8 : 381-395, 1977.
36. CHUNG, Y. Radium-226 and Radon-222 in southern California groundwater: spatial variations and correlations. Geophys. Res. Lett., 8: 457-460, 1981.
37. HAVLIK, B.; NYCOVA, B.; GRAFOVA, J. Radium-226 liberation from uranium ore processing mill waste solids and uranium rocks into surface streams-II. The effect of different chemical compositions of surface waters. Health Phys., 14: 423-430, 1968.
38. LEVINS, D.M.; RYAN, R.K.; STRONG, K.P. Leaching of radium from uranium tailings. In: Management, stabilisation and environmental impact of uranium mill tailings: Proc. OECD/NEA Sem., held in Albuquerque, 1978. Paris, OECD, 1978. p.271-286.
39. DICKSON, B.L. & DAVIDSON, M.R. Interpretation of U-234/U-238 activity ratios in groundwaters. Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.), 58: 83-88, 1985.

40. SZIKSZAY, M. Hidrogeoquímica das fontes de Águas da Prata, Estado de São Paulo: origem, classificação e caracterização. São Paulo, 1981. (Tese de livre-docência. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo). v.1.
41. LAURIA, D.C. Desenvolvimento de um método sequencial para a determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra e sua aplicação em águas minerais. Rio de Janeiro, 1986. (Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica).
42. INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA . Departamento de Proteção Radiológica ambiental. Manual de procedimentos analíticos. Rio de Janeiro, 1987.
43. UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. Radiological Effluent and Environmental Monitoring at Uranium Mills. April, 25, 1980. (Regulatory Guide 4.14).
44. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Final draft for the drinking water criteria document on radium. USA, Jun. 1991. (TR-1241-85).
45. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Limits for intakes of radionuclides by workers. Oxford, Pergamon Press, 1979. (ICRP 30 - SUP TO PART 1).
46. SOTO, J.; QUINDOS, L.S.; DIAZ-CANEJA, N.; GUTIERREZ, I.; FERNANDEZ, P.L. ^{226}Ra and ^{222}Rn in natural waters in two typical locations in Spain. Radiat. Prot. Dosim., 24(1/4): 109-111, 1988.
47. KOBAL, I.; KRISTAN, J.; ANCIK, M.; JERANCIC, S.; SKOFLJANEC, M. Radioactivity of thermal and mineral springs in Slovenia. Health Phys., 37: 239-242, Aug., 1979.

48. HESS, C.T.; MICHEL, J.; HORTON, T.R.; PRICHARD, H.M. and
CONIGLIO, W.A. The occurrence of radioactivity in public
water supplies in the United States. Health Physics Society,
Oxford, Pergamon Press, 1985.