

DETERMINAÇÃO DE ^{210}Pb E ^{226}Ra POR ESPECTROMETRIA GAMA EM SEDIMENTOS MARINHO DO LITORAL SUL DE SÃO PAULO, BRASIL

Roberto T. Saito*, Ieda I. L. Cunha*, Rubens C. L. Figueira* e Moyses G. Tessler**

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP
Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - Pinheiros - São Paulo - Brasil
E-mail: rtsaito@net.ipen.br

** Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo - IO/USP
Cidade Universitária - São Paulo - Brasil

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados da determinação de ^{210}Pb e ^{226}Ra por espectrometria gama em sedimentos marinhos, coletados no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, litoral sul do Estado de São Paulo. Para a análise destes radionuclídeos em sedimentos foram desenvolvidos métodos de análise não destrutivos utilizando-se um detector de Ge, com baixo nível de radiação de fundo, e estudo do fotopico destes radionuclídeos. A análise de ^{210}Pb foi realizada por meio da emissão gama de 47 keV e de ^{226}Ra pela emissão gama do ^{214}Bi ($E_\gamma = 609$ keV). As amostras foram secas, peneiradas, pesadas, colocadas em recipientes plásticos apropriados e detectadas durante 150.000 s, sendo determinadas as eficiências de detecção para os fotopicos empregados, e realizados estudos sobre a auto-absorção do ^{210}Pb em diferentes matrizes. Os valores de atividade obtidos, nas amostras da Ponta do Arrozal, variaram de 122,5 a 19,8 Bq.kg⁻¹ para ^{210}Pb e de 15,1 a 5,1 Bq.kg⁻¹ para ^{226}Ra .

Palavras-chaves: ^{210}Pb , ^{226}Ra , espectrometria gama, ambiente marinho, sedimentos.

I. INTRODUÇÃO

^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3$ anos) e ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1622$ anos) são radionuclídeos naturais disseminados no ambiente em quantidades traços. Embora sejam provenientes da mesma série de decaimento radioativo (do ^{238}U), estes nuclídeos geralmente não estão em equilíbrio radioativo no ambiente, pois um radionuclídeo intermediário da série (^{222}Rn , $t_{1/2} = 3,8$ dias) é um gás, que se move rapidamente da rocha ou solo para o ar ou água. Desta forma, ^{210}Pb pode ser gerado e depositado distante do local de liberação, como resultado da extrema mobilidade do gás ^{222}Rn .

Esta relação de desequilíbrio $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ pode ser utilizada para alguns estudos ambientais e tem sido destacada por alguns autores^[1, 2]. Ambientes costeiros, como os estuários, se por um lado representam locais propícios à ocupação humana, por exemplo, para atividades pesqueiras e de aquicultura, constituem-se também em ecossistemas extremamente susceptíveis à interferência humana. Desta forma, o estudo do impacto ecológico da poluição no ambiente marinho necessita de uma técnica que permita a análise da taxa de acúmulo de sedimentos, e a datação do ^{210}Pb é um dos métodos recomendados. Uma das limitações para a utilização deste radionuclídeo em estudos ambientais, é o tempo necessário para a obtenção de dados por meio

dos métodos que envolvam abertura das amostras e separações radioquímicas^[3]. Até há pouco tempo, a análise não destrutiva do ^{210}Pb por emissão gama de baixa energia (47 keV) era pouco utilizada. Atualmente, com o avanço tecnológico na produção de detectores, a análise direta deste radionuclídeo tem encontrado aplicações principalmente no estudo de sedimentos^[4]. Para isto, é necessário um detector sensível a raios gama de baixa energia, com baixo nível de radiação de fundo e alta eficiência de detecção. Além, de um estudo detalhado para corrigir a atenuação da radiação por auto-absorção em cada matriz estudada.

A análise direta de ^{226}Ra pode ser realizada por meio dos seus produtos de decaimento ^{214}Bi , com pico de 609 keV e ^{214}Pb , com picos de 352 keV e 295 keV^[5]. Entretanto, esta análise requer estudos detalhados para cada matriz, além, dos equilíbrios entre os radionuclídeos intermediários.

A análise não destrutiva de ^{210}Pb e ^{226}Ra em sedimentos é mais rápida do que os métodos que envolvem separações radioquímicas. Desta forma, o desenvolvimento destas metodologias são fundamentais para estudos ambientais, como a taxa de sedimentação, possibilitando a análise de vários pontos de uma determinada área, em um tempo menor.

II. METODOLOGIA

Materiais de referência: Para o desenvolvimento dos métodos de análise por espectrometria gama do ^{210}Pb e ^{226}Ra foram utilizados seis materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) (IAEA/300, sedimento marinho; IAEA/307, planta marinha; IAEA/308, alga marinha; IAEA/315, sedimento marinho; IAEA/327, solo; IAEA/368, sedimento marinho).

Coleta de sedimentos: A coluna de sedimento foi coletada com tubo de PVC (40 x 8 cm), na Ponta do Arrozal, no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia/Iguape, situado no sul do litoral paulista (25° S - 48° W). As amostras obtidas por meio da abertura e segmentação da coluna coletada, foram secas em estufa a 50° C, para determinação do teor de umidade, e em seguida homogeneizadas e acondicionadas em frascos plásticos para posterior análise.

Preparo das amostras: As amostras foram secas em estufa a 70° C e acondicionadas em recipientes de plástico, com 7,5 cm de diâmetro e 1,0 cm de altura. Cada material foi colocado até o limite do recipiente e coberto com um filme plástico duplo, para evitar a perda do ^{222}Rn . A determinação de ^{226}Ra foi feita por meio do ^{214}Bi , com pico de 609 keV. Neste caso, foi necessário esperar cerca de 20 dias entre a preparação da amostra e o início da detecção, para que ^{226}Ra e ^{222}Rn entrassem em equilíbrio radioativo^[6]. Para a determinação de ^{210}Pb deve-se fazer um estudo de auto-absorção, por causa da emissão gama de baixa energia (47 keV) deste radionuclídeo.

Deteção: Para a determinação de ^{210}Pb e ^{226}Ra , as amostras preparadas foram detectadas em detector de germânio, da EG&G ORTEC, sensível à radiação gama de baixa energia, com baixo nível de radiação de fundo e boa eficiência de contagem para estes radionuclídeos. Nas detecções dos radionuclídeos da amostra foi utilizado um comando introduzido no software MAESTRO II, da EG&G ORTEC, que permite detecções acumulativas do material analisado e da radiação de fundo, em intervalos de tempo regulares (70000 a 150000 s)^[7]. Todos os fotopicos, dos espectros, passaram por um processo de "alisamento" (smoothing) dentro do próprio programa, antes da análise.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises de ^{210}Pb e ^{226}Ra , por espectrometria gama, nas diversas amostras de referência analisadas, assim como os valores

certificados, estão expressos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Eficiência de detecção e atividade obtida para ^{210}Pb em materias de referência.

Material de referência	Eficiência (%)	Atividade (Bq.kg ⁻¹)
IAEA/300	0,1829 ± 0,0041	342,9 ± 7,6 360 (339 - 395)*
IAEA/308	0,1601 ± 0,0022	60,8 ± 0,8 73 (66 - 75)*
IAEA/327	0,2074 ± 0,0110	57,3 ± 3,0 52,70 (46,98 - 58,42)*
IAEA/368	0,2126 ± 0,0039	25,7 ± 0,5 23,2 (19,8 - 27,2)*
Média e desvio padrão	0,1908 ± 0,0242	

* valor certificado (intervalo de confiança)

Tabela 2 - Eficiência de detecção e atividade obtida para ^{226}Ra em materias de referência.

Material de referência	Eficiência (%)	Atividade (Bq.kg ⁻¹)
IAEA/300	1,1474 ± 0,0461	50,93 ± 2,18 56,5**
IAEA/307	1,2451 ± 0,1792	2,99 ± 0,17 3,1 (2,1 - 4,4)*
IAEA/315	1,5565 ± 0,0273	17,55 ± 0,31 14,2 (13,2 - 15,8)*
IAEA/368	1,0880 ± 0,0416	25,7 ± 0,5 21,4 (20,3 - 22,6)*
Média e desvio padrão	1,2593 ± 0,1806	

* valor certificado (intervalo de confiança)

** valor indicado

Os resultados das Tabelas 1 e 2 mostram uma precisão de cerca de 12% para ^{210}Pb e de 14% para ^{226}Ra . As atividades obtidas para os materiais de referência foram concordantes com os valores certificados, mostrando que os métodos aqui desenvolvidos apresentam uma boa exatidão.

Estes resultados indicam que as metodologias desenvolvidas para as análises de ^{210}Pb e ^{226}Ra são adequadas para aplicação em estudos de sedimentos.

Após a certificação, os métodos para a determinação de ^{210}Pb e ^{226}Ra estão sendo aplicados nas amostras de sedimentos coletadas no Estuário de Cananéia/Iguape. Na Tabela 3 estão expressos os resultados obtidos em um dos pontos de coleta.

Os valores obtidos na análise de sedimentos deste local serão utilizados para determinar a taxa de

sedimentação. Esse estudo permite que o histórico de sedimentação desta área seja melhor compreendido. Estudos sobre a taxa de sedimentação são considerados muito importantes para a compreensão da dinâmica que envolve a entrada de elementos, pelas diversas fontes, nos ambientes aquáticos, uma vez que os poluentes estão contidos nos sedimentos. Vale ressaltar a importância destas análises, uma vez que este tipo de estudo nunca foi realizado neste local.

Tabela 3 - Níveis de ^{210}Pb e ^{226}Ra em sedimentos de diferentes profundidades da ponta do Arrozal (Cananéia).

Profundidade (cm)	Pb-210 (Bq.kg ⁻¹)	Ra-226 (Bq.kg ⁻¹)
0 - 2	122,47	13,73
2 - 4	67,25	12,91
4 - 6	40,56	8,42
6 - 8	45,78	5,75
8 - 10	34,02	8,60
10 - 12	46,98	8,43
12 - 14	27,49	9,89
14 - 16	45,50	15,13
16 - 18	44,83	11,06
18 - 20	38,10	6,96
20 - 22	36,70	7,53
22 - 24	32,40	6,51
24 - 26	29,30	5,05
26 - 28	33,37	12,18
28 - 30	19,84	9,00
30 - 32	38,41	11,00

IV. CONCLUSÃO

As metodologias desenvolvidas para a determinação de ^{226}Ra e ^{210}Pb , por espectrometria gama instrumental, apresentaram precisão e exatidão satisfatórias.

O método é simples, não requer separações químicas laboriosas e o tempo para análise simultânea de ^{226}Ra e ^{210}Pb foi relativamente rápido (cerca de 20 dias). Para a análise de ^{210}Pb pode-se obter os resultados poucos dias após a preparação das amostras.

Os estudos mostram que os métodos podem ser aplicados em outras matrizes (solo, planta, alga), entretanto, isto requer um estudo mais detalhado.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP) pelas coletas dos sedimentos.

V. REFERÊNCIAS

[1] CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; SAITO, R. T. **Application of radiochemical methods in the study of environmental radioactivity in Brazil**, Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry'97, Kumamoto University, Japan, 1997.

[2] SAITO, R. T.; CUNHA, I. I. L.; TESSLER, M. G. **Uso do traçador radioativo de ^{210}Pb para determinar taxas de sedimentação**, VII Congresso Latino-americano sobre ciências do mar, Santos, Brasil, v. II, p. 379-380, 1997.

[3] SAITO, R. T. **Determinação de ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras marinhas e aerossóis**, dissertação (mestrado), IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 1996.

[4] RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTISCHI, P. H.; BIANCHI, T. S. **Geochronology of sediments in the Sabine-Neches estuary, Texas, U.S.A.**, Chem. Geology, 125, 1995.

[5] ISHIKAWA, Y.; MURAKAMI, H.; SEKINE, T.; SAITO, T.; YOSHIHARA, K. **Non-destructive determination of low-level ^{210}Pb and ^{226}Ra with an ordinary high-purity Ge-detector**, J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 178(2), p. 301-310, 1994.

[6] CANET, A.; JACQUELMIN, R. **Methods for measuring radium isotopes: Gamma spectrometry, The environmental behaviour of radium**, IAEA, v. 1, c. 3-4 (Technical reports series, 310), Vienna, 1990.

[7] FIGUEIRA, R. C.L.; SILVA, L. R. N.; FIGUEIREDO, A. M. G.; CUNHA, I. I. L. **Análise instrumental de baixos níveis de cério-137 em amostras marinhas por espectrometria gama**, Conferência Internacional - "Goiânia - 10 anos depois", Goiânia, Brasil, 1997.

VI ABSTRACT

The study of the ecological impact of the pollution in the marine environment can be performed by using ^{210}Pb dating method. This method is used to determine the timing of events during the past years as well as to calculate the rate that a pollutant is accumulating in the region. ^{210}Pb and ^{226}Ra analysis were carried out in a sediment core collected at the Ponta do Arrozal, Cananeia City. The core was sliced into 2 cm layers, dried, homogenised and the radionuclides measured by gamma spectrometry. The level of ^{210}Pb varied from 122.5 to 19.8 Bq.kg⁻¹ and for ^{226}Ra varied from 15.1 to 5.1 Bq.kg⁻¹.

Key words: ^{210}Pb , ^{226}Ra , gamma spectrometry, marine environment, sediment samples.